Beiträge zur Heterogenkatalyse an III-V-Halbleitern

Hermann Kühn

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554010_0021

Beiträge zur Heterogenkatalyse an III-V-Halbleitern

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

R. UNIV
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt

von

Hermann Kühn

aus

München

Oktober 1957

Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: -4.DEZ.1957

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1956 bis Juli 1957 im Physikalisch-Chemischen Institut der Ludwig-Maximilians-Universität zu München durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab,

danke ich für die Überlassung des Themas und für seine stets bereitwillige und freundliche Unterstützung in allen mit der Arbeit zusammenhängenden Problemen.

Inhaltsverzeichnis

Seite

A) Einleitung und Aufgabenstellung 1

I. Die Wirksamkeit eines Katalysators als Funktion seines elektronischen Aufbaus 1

II. Aufgabenstellung 3

B) Physikalische Eigenschaften der III-V-Halbleiter 3

I. Gittertyp 3
II. Gitterabstände und Bindungsverhältnisse 4
III. Verbotene Zone und Elektronenbeweglichkeit 5
Physikalische Eigenschaften der bei unseren Messungen verwendeten Halbleiter(Übersicht) 9

C) Versuchsanordnung 9

I. Wirkungsweise der Apparatur 10
II. Technische Einzelheiten über Bau und Anordnung der Zellen innerhalb der Apparatur 13
III. Eichung der Wärmeleitfähigkeitszellen und Empfindlichkeit der Apparatur 14

D) Versuchsteil 16

I. Hydrierung und Dehydrierung von Äthylen an III-V-Halbleitern . 16
1. Darstellung und Reinigung der Gase 17
2. Durchführung der Messungen 17
a) InAs als Katalysator 18
b) InSb als Katalysator 18
c) AlSb als Katalysator 18
c_1) Nachweis einer Crackung von Äthylen an AlSb 19
c_2) Desaktivierung des AlSb bei der Äthylencrackung . . . 20
c_3) Unabhängigkeit des Äthylenzerfalls von der Dotierung des AlSb 20
c_4) Starke Absorption des Äthylens am AlSb-Katalysator . 21
c_5) Äthylenhydrierung am AlSb-Kontakt über 400 °C. . . . 21
d) Die Halbleiterkomponenten Aluminium, Antimon und Arsen als Katalysatoren bei der Äthylenhydrierung 21
d_1) Arsen und Antimon 22
d_2) Aluminium 22
d_3) Aluminium-Antimon-Gemenge 22

Seite

3. Auswertung und Diskussion der Versuchsergebnisse 23
a) Äthylenhydrierung an InAs und InSb 23
b) Crackung von Äthylen am AlSb 25

II. Hydrierung und Dehydrierung von Propylen an III-V-Halbleitern . 32
1. Reinigung der verwendeten Gase 32
2. Durchführung der Messungen 32
a) InAs als Katalysator 33
b) InSb als Katalysator 33
c) AlSb als Katalysator 33
d) Arsen, Antimon und Aluminium als Katalysatoren 33
3. Auswertung und Diskussion der Messergebnisse 34
III. Versuch einer Acetylenhydrierung an III-V-Halbleitern 39
1. Vorbehandlung der Substratgase 39
2. Durchführung der Messungen 39
a) InSb als Katalysator 40
b) InAs als Katalysator 40
c) AlSb als Katalysator 41
d) GaAs als Katalysator 41
e) Arsen, Antimon und Aluminium als Katalysatoren 41
3. Untersuchung des am AlSb bzw. InAs erzeugten, flüssigen Kohlenwasserstoffgemisches 42
a) Methoden, die zur Identifizierung der in dem Polymerisat herrschenden Bindungsverhältnisse angewandt wurden 42
b) Auswertung der Ultrarotspektren 43
4. Auswertung und Diskussion der Versuchsergebnisse 44
a) Die gescheiterten Hydrierungsversuche 44
b) Die Acetylenpolymerisation an InAs und AlSb 45

IV. Die Kohlenoxydhydrierung zu Methan an III-V-Halbleitern 47
1. Darstellung und Reinigung der verw. Gase 47
2. Durchführung der Messungen 51
a) InSb als Katalysator 51
a_1) Nachweis, dass bei der Kohlenoxydhydrierung an InSb nur Methan entsteht 51
a_2) Nachweis einer Methanhemmung bei der Kohlenoxydhydrierung an InSb 52
b) InAs als Katalysator 52
c) AlSb als Katalysator 53
d) Die Halbleiterkomponenten Arsen, Antimon und Aluminium als Katalysatoren 53

Seite

3. Auswertung und Diskussion der Versuchsergebnisse 53
a) Kinetik und Mechanismus der Kohlenoxydhydrierung ... 53
b) Diskussion der Messergebnisse 56

E) Zusammenfassung 62

A) Einleitung und Aufgabenstellung

I. Die Wirksamkeit eines Katalysators als Funktion seines elektronischen Aufbaus

Angesichts der überragenden Bedeutung, die der Katalyse bei der Herstellung vieler, für unser technisches Zeitalter unentbehrlicher Rohstoffe wie Benzin, Schmieröle, synthetischer Kautschuk, Kunststoffe, Ammoniak und unzählige Chemikalien zukommt, ist der Wunsch verständlich, Voraussagen über Wirksamkeit und Spezifität eines Katalysators machen zu können.

Bis in die jüngste Zeit musste man sich bei der Wahl eines Katalysators auf empirische Daten und in vielen Fällen auf ein gewisses Mass an Intuition verlassen, um aus einer sehr umfangreichen Patentliteratur das Geeignete herauszufinden. In den letzten 30 Jahren wurde diese intuitive Katalysator-Wahl zwar noch nicht verlassen, doch sind bereits zahlreiche Anzeichen vorhanden, die eine wissenschaftliche Untermauerung der Katalyse für die Zukunft als möglich erscheinen lassen.

Ganz allgemein gilt für einen Katalysator, dass er die Aktivierungsenergie gegenüber der nichtkatalysierten Reaktion erniedrigt. Als den Sitz der katalytischen Aktivität nahm TAYLOR (Lit. 1) aktive Zentren an der Oberfläche an; BALANDIN (Lit. 2) zog geometrische Faktoren der Katalysatorstruktur zur Erklärung spezifischer Wirksamkeit heran. SCHWAB (Lit. 3, 4, 5) konnte schliesslich am Ameisensäurezerfall — und an Hand zahlreicher anderer Reaktionen — an Hume-Rothery-Legierungen einen Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie dieser Reaktion und der elektronischen Struktur der Katalysatoren feststellen. SCHWAB (Lit. 3) zeigte an dieser Reaktion, dass die Aktivierungsenergie der Ameisensäuredehydrierung um so grösser ist, je mehr die Brillouin-Zonen der verwendeten Legierungen mit Elektronen aufgefüllt sind. COUPER u. ELEY (Lit. 6, 7) konnten in Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen finden, dass die Aktivierungsenergie der Parawasserstoffumwandlung an Palladium jeweils stark ansteigt, wenn Gold in Konzentrationen, die einer Auffüllung des d-Niveaus entsprechen, zulegiert wird. Hieraus geht hervor, dass d-Lücken beziehungsweise ungepaarte Elektronen im d-Niveau, vorhanden sein müssen, um die Aktivierungsenergie zu erniedrigen.

Andererseits fanden DOWDEN u. REYNOLDS (Lit. 8), dass die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch ein volles d-Band begünstigt wird, d.h. der geschwindigkeitsbestimmende Schritt besteht in einem Elektronenübergang vom Metall zum Wasserstoffperoxyd.

Nach einem Vorschlag von SCHWAB (Lit. 3) erweist es sich als günstig, Reaktionen in Bezug auf ihren geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (aktivierenden Schritt !) in Donator- und Akzeptorreaktionen einzuteilen.

Bei einer Donatorreaktion (z.B. Ameisensäurezerfall, Hydrierung von Olefinen) nimmt man einen Übergang der Elektronen vom Substrat zum Katalysator an. Die Übergangsmetalle mit ungepaarten Elektronen im d-Niveau erweisen sich für diesen Reaktionstypus als gute Katalysatoren.

Akzeptorreaktionen (z. B. Wasserstoffperoxydzerfall) sind durch einen Elektronenübergang vom Katalysator zum Substrat gekennzeichnet. Die Aktivierungsenergie derartiger Reaktionen kann durch Auffüllen des 3 d-Niveaus der Übergangselemente mit Elektronen erniedrigt werden (z.B. durch Legieren mit Metallen der 1. Nebengruppe).

Diese Abhängigkeit der Wirksamkeit eines Katalysators von der elektronischen Besetzung konnte von mehreren Autoren auch an oxydischen Halbleitern gezeigt werden. SCHWAB u. BLOCK (Lit. 9) konnten für die Kohlenoxyd-Oxydation an Nickeloxyd (NiO), das mit Chromoxyd (Cr_2O_3) und Lithiumoxyd dotiert worden war, eine Donatorreaktion postulieren, für dieselbe Reaktion an dem n-Leiter Zinkoxyd jedoch eine Akzeptorreaktion.

HAUFFE, GLANG u. ENGELL (Lit. 10) geben für den Stickoxydulzerfall an Zinkoxyd (n-Leiter) und an Nickel-II-Oxyd (p-Leiter) eine Donatorreaktion an.

Zahlreiche Arbeiten befassen sich mit dem Wasserstoffperoxydzerfall, dem Prototyp einer Akzeptorreaktion. So verwenden SCHWAB, ROTH, GRINTZOS u. MAVRAKIS (Lit. 11) für diese Reaktion als Katalysatoren Ferrite und Spinelle, HNOJEWJY (Lit. 12) Zinkoxyd.

Einen wesentlich einfacheren Aufbau als die oxydischen Halbleiter zeigen die von WELKER (Lit. 13) als halbleitend erkannten III-V-Verbindungen, die in ihrer Struktur weitgehend den Elementen der IV. Gruppe des Periodensystems gleichen. Von den Elementen der IV. Gruppe sind Halbleitereigenschaften am Silicium, Germanium und grauen Zinn schon länger bekannt. Diesem einfacheren Aufbau der III-V-Verbindungen steht aber für ihre praktische Verwendung als Katalysatoren entgegen, dass die Zahl der Reaktionen, bei denen dieselben angewandt werden können, gering ist, und ausserdem die katalytische Aktivität der III-V-Halbleiter ganz allgemein zu wünschen übrig lässt.

Ungeachtet dessen konnten KRAWCZYNSKI (Lit. 14) – Hydrierung von Äthylen an verschieden dotierten Eigenhalbleitern – u. PENZKOFER (Lit. 15) – Dehydrierung von Ameisensäure und Dehydratisierung von Alkoholen an dotierten Germanium- und Siliciumproben, sowie III-V-Halbleitern – und schliesslich

GREGER (Lit. 16) — Ameisensäuredehydrierung und Wasserstoffperoxydzerfall an selbst hergestellten und dotierten AlSb-Kontakten — interessante Ergebnisse erzielen.

II. Aufgabenstellung

KRAWCZYNSKI (Lit. 14) fand, dass die Äthylenhydrierung an AlSb einen anderen Verlauf nimmt als an InAs, InSb, Silicium und Germanium. Er konnte feststellen, dass die Wärmeleitfähigkeit des über einen AlSb-Kontakt geleiteten Äthylen-Wasserstoff-Gemisches zunimmt und nicht, wie das bei einer Hydrierung ganz allgemein und am InAs, InSb auch der Fall ist, abnimmt. Diese Zunahme der Wärmeleitfähigkeit wurde mit einem Verschwinden, d.h. mit einer Polymerisation des Äthylens gedeutet. Unsere Untersuchungen sollten nun feststellen, ob am AlSb-Kontakt tatsächlich eine Polymerisation des Äthylens stattfindet und diese etwa von verschiedenen Dotierungen des AlSb abhängig ist. Auch das Verhalten der einzelnen Komponenten Aluminium und Antimon interessierte uns in Bezug auf die Äthylenhydrierung. Ausserdem schien uns eine nochmalige Messung der Aktivierungsenergie der Äthylenhydrierung an p- und n-leitenden InSb- und InAs-Proben angebracht, da KRAWCZYNSKI sich hauptsächlich mit selbstdotierten Kontakten begnügen musste, während wir die uns freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. H. WELKER zur Verfügung gestellten Halbleiter verwenden konnten.

Weiterhin wollten wir die bei der Äthylenhydrierung gemessenen scheinbaren Aktivierungsenergien mit jenen vergleichen, die wir für die Hydrierung eines homologen Olefins (Propylen) erhielten. Ausserdem interessierte uns, ob sich bei einer Hydrierung des Propylens Unterschiede in den Aktivierungsenergien an p- und n-Kontakten zeigen.

Schliesslich wollten wir noch eine Dreifachbindung (Acetylen) hydrieren, um weitere Vergleiche ziehen zu können.

Ebenfalls von Interesse schien es uns, inwieweit die Hydrierung einer polaren Molekel — wir wählten Kohlenoxyd — an III-V-Halbleitern möglich ist, ohne dass der Katalysator dabei verändert (oxydiert) wird.

B) Physikalische Eigenschaften der III-V-Halbleiter

I. Gittertyp

Die von WELKER (Lit. 13) entdeckten III-V-Halbeiter, die durch Zusammenschmelzen von Elementen der III. Gruppe (Al, Ga, In) mit Elementen der V. Gruppe des Periodensystems (P, As, Sb) entstehen, sind Nachbildungen der

klassischen Halbleiter aus der IV. Gruppe (Diamant, Si, Ge, graues Sn). Man vergleiche hierzu folgende Übersicht:

(B)	(C)	(N)
Al	Si	P
Ga	Ge	As
In	Sn	Sb
(Tl)	(Pb)	(Bi)

Die Halbleiter der IV. Gruppe besitzen als gemeinsames Kennzeichen ein Diamantgitter. Die III-V-Verbindungen kristallisieren im dem Diamantgitter sehr ähnlichen Zinkblendegitter. Die Elementarzelle dieses kubisch-flächenzentrierten Gitters enthält je 4 Atome eines Elementes der III. Gruppe (Al, Ga, In) und ebensoviele eines Elementes der V. Gruppe (P, As, Sb). Es sind somit 9 Verbindungen dieses Gittertyps möglich, die unter den Sammelbegriff intermetallische Verbindungen fallen:

AlP	AlAs	AlSb
GaP	GaAs	GaSb
InP	InAs	InSb

Intermetallische Verbindungen mit den schwereren Elementen Tl und Bi zeigen an Stelle von Halbleitereigenschaften schon reinen Metallcharakter. Verbindungen mit den leichteren Elementen B und N besitzen zwar noch Halbleitereigenschaften, doch ist an Stelle des Zinkblendegitters ein Wurtzitgitter getreten, welches nicht mehr kubisch-isotrop, sondern hexagonal-anisotrop ist.

II. Gitterabstand und Bindungsverhaltnisse

Die III-V-Halbleiter gleichen jedoch nicht nur hinsichtlich ihres Gittertyps, sondern auch in ihren Gitterabständen den Halbleitern der IV. Gruppe. Dies kommt in folgender Tabelle zum Ausdruck:

	Gitterabstand in Å		Gitterabstand in Å
Si	2.34	AlP	2.36
Ge	2.44	GaAs	2.44
graues Sn	2.80	InSb	2.80
GeSn	2.62	AlSb	2.62
(hypothetisch)		InAs	2.62

Ein gemeinsames Kennzeichen der III-V-Halbleiter und jener Halbleiter aus der IV. Gruppe ist die homöopolare Bindung. Allerdings tritt zu der rein-homöopolaren Bindung der Kohlenstoffatome im Diamant bei den III-V-Halbleitern ein zusätzlicher Ionenanteil, da die Elemente der V. Gruppe stärker elektronegativ sind als die der III. Gruppe. Die Bindungsenergie ist somit in den III-V-Halbleitern etwas grösser als in dem entsprechenden Element auf Grund einer Resonanz zwischen homöopolarem und heteropolarem Bindungsanteil. Der Ionenanteil ist jedoch sehr gering, wie sich aus der guten Darstellbarkeit der Abstandsverhältnisse mit kovalenten Radien der Bindungspartner nach PAULING (Lit. 17) ergibt. Siehe Fig. I, Seite 6.

In Fig. I sind die Abstandsverhältnisse und Ionengrössen der bei unseren Untersuchungen verwendeten III-V-Verbindungen GaAs, InAs, AlSb, InSb und zum Vergleich die von Si und Ge wiedergegeben. Die linke Reihe zeigt die Darstellung mit kovalenten Tetraederradien; rechts eine Darstellung durch Ionen mit Edelgaskonfiguration.

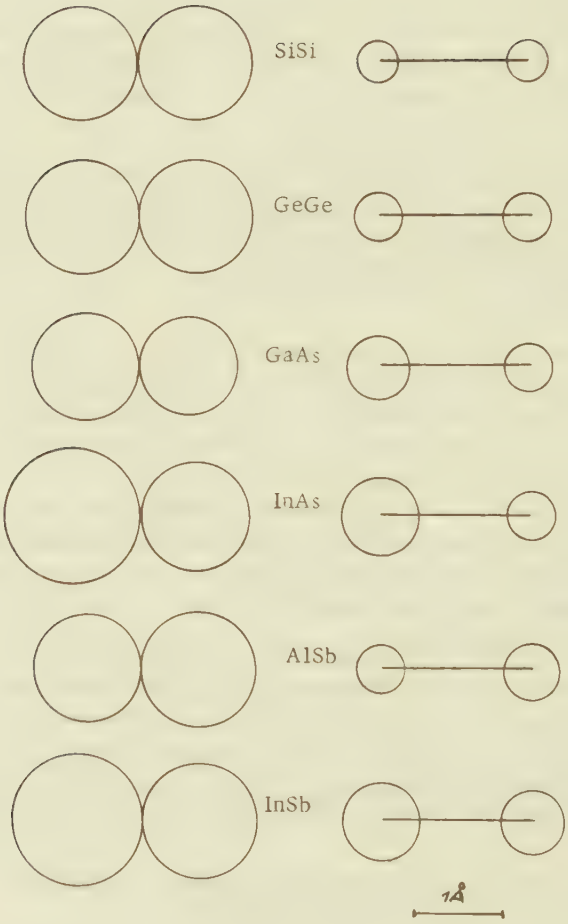
Aus Fig. I geht eindeutig hervor, dass in Bezug auf die Elektronendichteverteilung die Elemente der III. Gruppe als dreifach positive Ionen, die Elemente der V. Gruppe als fünffach positiv geladene Ionen im Gitter vorliegen und die acht resultierenden Elektronen vier homöopolare Bindungen nach den Ecken eines Tetraeders ausbilden. Einen Hinweis auf den Ionenanteil der Bindung — das Element aus der V. Gruppe liegt zu einem geringen Teil als dreifach negativ geladenes Ion vor — konnte PFISTER (Lit. 18) liefern. Dieser Autor fand, dass InSb- und AlSb-Kristalle nicht wie Diamant ausschliesslich nach (111) spalten, sondern teilweise auch nach (110).

Fig. I lässt uns Aussagen machen über die Grösse des Ionenanteils bei den einzelnen Halbleitern. Das AlSb zeigt einen sehr geringen Ionencharakter in seiner Bindung, da die stärkere Anziehungskraft des Sb^{5+} gegenüber dem Al^{3+} durch einen Volumeneffekt, der auf die Tendenz der Elektronen, in leere Räume zu gehen (Pauli-Prinzip!) zurückgeführt wird, eine Kompensation erfährt. Der Ionenanteil der Bindung nimmt vom GaAs über InSb zum InAs hin zu.

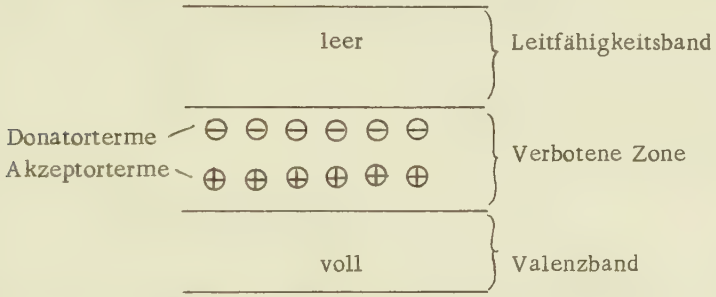
III. Verbotene Zone und Elektronenbeweglichkeit in III-V-Halbleitern

Auf Grund der homöopolaren, nach den Tetraederecken gerichteten Valenzen sind in Halbleitern bei tiefen Temperaturen und Dunkelheit keine freien Elektronen im Leitfähigkeitsband. Das gefüllte Valenzband ist vom Leitfähigkeitsband durch eine verbotene Zone getrennt. In dieser aus der Quantenmechanik stammenden Energiebändervorstellung ist die Breite der verbotenen Zone ein Mass für die

Fig. I



Isolator-Eigenschaften eines Halbleiters. Ein Halbleiter, der eine vollkommen stöchiometrische Zusammensetzung und keine Gitterfehlstellen aufwiese, wäre bei Dunkelheit und tiefen Temperaturen ein Isolator. Bei einem „realen" Halbleiter, z.B. AlSb, kommt es jedoch stets vor, dass an einem für Al bestimmten Gitterplatz ein Sb-Atom, oder umgekehrt ein Al-Atom an Stelle eines Sb-Atoms sitzt und somit im ersten Fall überschüssige Elektronen (schwach gebundene Elektronen), im zweiten Fall Elektronenlücken auftreten können. Diese Überschuss- und Defektelektronen können leicht in das Leitfähigkeitsband gelangen, und der Halbleiter besitzt somit keine Isolatoreigenschaften mehr. Derselbe Fall tritt ein, wenn ein Halbleiter mit Elementen aus einer höheren oder niedrigeren Gruppe des Periodensystems dotiert wird. Durch das Auftreten von Überschuss- bzw. Defektelektronen entstehen aus Eigenhalbleitern schliesslich n- und p-Leiter. n-Leiter besitzen bevorzugt Donatorterme, p-Leiter Akzeptorterme.



Die Überschusselektronen der n-Leiter, wie auch die Defektelektronen der p-Leiter, können leicht in das Leitfähigkeitsband gelangen und bestimmen auf diese Weise grundlegend die elektrischen Eigenschaften eines Halbleiters. Gleichermassen ist zu vermuten, dass diese Überschuss- oder Defektelektronen die katalytische Wirksamkeit der III-V-Halbleiter beeinflussen, wenn man vereinfacht annimmt, dass eine Katalyse durch einen Elektronenübergang zwischen Katalysator und Substrat zustande kommt. Nach der von SCHWAB (Lit. 3) vorgeschlagenen Einteilung der chemischen Reaktionen in Donator- und Akzeptorreaktionen ergibt sich, dass
Donatorreaktionen durch p-Leiter (Akzeptorterme) und
Akzeptorreaktionen durch n-Leiter (Donatorterme)
bevorzugt katalysiert werden.

Die Breite der verbotenen Zone undotierter III-V-Halbleiter weist einen Zusammenhang mit dem Ionenanteil der Bindung auf. Je grösser der Ionenanteil, der mit dem homöopolaren Anteil eine Resonanzverfestigung erleidet, um so fester ist die Bindung und umso grösser ist die Arbeit, um ein Elektron in das

Leitfähigkeitsband zu bringen. Die Breite der verbotenen Zone nimmt mit dem Ionencharakter der Bindung zu. Die grosse Breite der verbotenen Zone im AlSb (1.6 eV) dürfte auf eine sehr starke homöopolare Bindung zurückzuführen sein, wie diese auch im Diamant vorliegt (6 - 7 eV). Auf Grund des Ionenanteils in der Bindung ist die verbotene Zone bei den III-V-Halbleitern breiter als in den entsprechenden Elementen aus der IV. Gruppe. In gleicher Weise liegen die Schmelzpunkte der III-V-Verbindungen höher als die der entsprechenden Elemente, welches wiederum auf eine Resonanzverfestigung der Bindung zurückgeht.

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Breite der verbotenen Zonen (ΔE), Schmelzpunkte (Smp.) und Elektronenbeweglichkeiten (μ) der Elemente der IV. Gruppe und einiger III-V-Halbleiter.

	C(Diamant)	Si	Ge	graues Sn
ΔE (eV)	6 - 7	1.1	0.7	0.1
Smp(°C)	3800	1420	958	232
μ $\left(\frac{cm^2}{Volt \cdot sec}\right)$	900	1200	3600	3000

	AlSb	InSb	InAs
ΔE (eV)	1.6	0.17	0.33
Smp (°C)	1060	523	680
μ $\left(\frac{cm^2}{Volt \cdot sec}\right)$	-	10000-25000	15000

Die Resonanzverfestigung der Bindung bedingt bei den III-V-Halbleitern eine Erhöhung der Elektronenbeweglichkeit gegenüber den Halbleitern der IV. Gruppe (siehe obige Tabelle). Die Ursache hierfür liegt darin, dass in den III-IV-Halbleitern die thermischen Gitterschwingungen auf Grund einer festeren Bindung kleinere Amplituden besitzen als in den entsprechenden Elementen. So hat man zum Beispiel für InSb Elektronenbeweglichkeiten bis zu 25000 (cm^2/Volt sec) ermittelt, während die Elektronenbeweglichkeiten im grauen Sn 3000 (cm^2/Volt sec) nicht überschreiten.

Auf der nächsten Seite sind die physikalischen Eigenschaften der bei unseren Messungen verwendeten Halbleiter aufgeführt.

InAs und InSb Hersteller: SIEMENS

	Bezeichnung	R	μ	Typ	ΔE	n	p
InSb	M 8	-100	10 000	n	0.17	$7 \cdot 10^{16}$	
	W 37	+3	350	p	0.17		$2 \cdot 10^{18}$
InAs	693 F	-400	15 000	n	0.33	$2 \cdot 10^{16}$	
	249 F	+0.15	50	p	0.33		$5 \cdot 10^{19}$

R ($cm^3/A \cdot sec$) = Hallkonstante

μ ($cm^2/V \cdot sec$) = Beweglichkeit

ΔE (eV) = Breite der verbotenen Zone

n (cm^{-3}) = Elektronendichte

p (cm^{-3}) = Defektelektronendichte

AlSb-Proben Hersteller: GREGER (Lit. 16)

	Typ	$\frac{1}{\Omega}$ (Leitfähigkeit)
AlSb (eigenleitend)	p	93.4
AlSb (Cu-dotiert)	p	113
AlSb (Zn-dotiert)	p	144
AlSb (Sn-dotiert)	p	339
AlSb (Se-dotiert)	n	124

C) Versuchsanordnung

Bei allen unseren Versuchen wurden zur Feststellung des Reaktionsumsatzes Wärmeleitfähigkeitszellen verwendet. Diese Methode, die in der Technik vielfach zur Analyse von Abgaszusammensetzungen herangezogen wird, gestattete auf Grund des grossen Unterschiedes in der Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff und Äthylen (bzw. Propylen, Acetylen und Kohlenoxyd) eine genaue Bestimmung sehr kleiner Umsätze. Besonders für die Ermittlung des Temperaturkoeffizienten einer Reaktion leistet die Methode gute Dienste, da sie den Reaktionsverlauf kontinuierlich zu verfolgen erlaubt.

In unserer Apparatur wurden im wesentlichen die im hiesigen Institut von GOETZELER u. KRAWCZYNSKI (Lit. 14) verwendeten Wärmeleitfähigkeitszellen nachgebaut.

I. Wirkungsweise der Apparatur (Vgl. Fig. II, S. 11)

Das aus dem Gasometer kommende Gasgemisch wird erst durch zwei Waschflaschen und über einen Trockenturm geleitet, passiert einen Riesenfeldschen Strömungsmesser, der vorher mit einem Äthylen-Wasserstoff-Gemisch geeicht worden war und tritt in die 1. Wärmeleitfähigkeitszelle ein. Eine Wärmeleitfähigkeitszelle besteht aus einem Kupferrohr, in dessen Innern ein elektrisch geheizter Platindraht gespannt ist. Dieser Platindraht erfährt eine Abkühlung, die der Wärmeleitfähigkeit des durchströmenden Gasgemisches direkt proportional ist. Mit der Temperatur des Platindrahtes ändert sich aber sein Widerstand. Da die Zelle als Zweig einer Wheatstone-Brücke geschaltet ist, lässt sich nach einer vorhergegangenen Eichung die Zusammensetzung eines Gasgemisches als Funktion eines bestimmten Widerstandes auf diese Weise ermitteln.

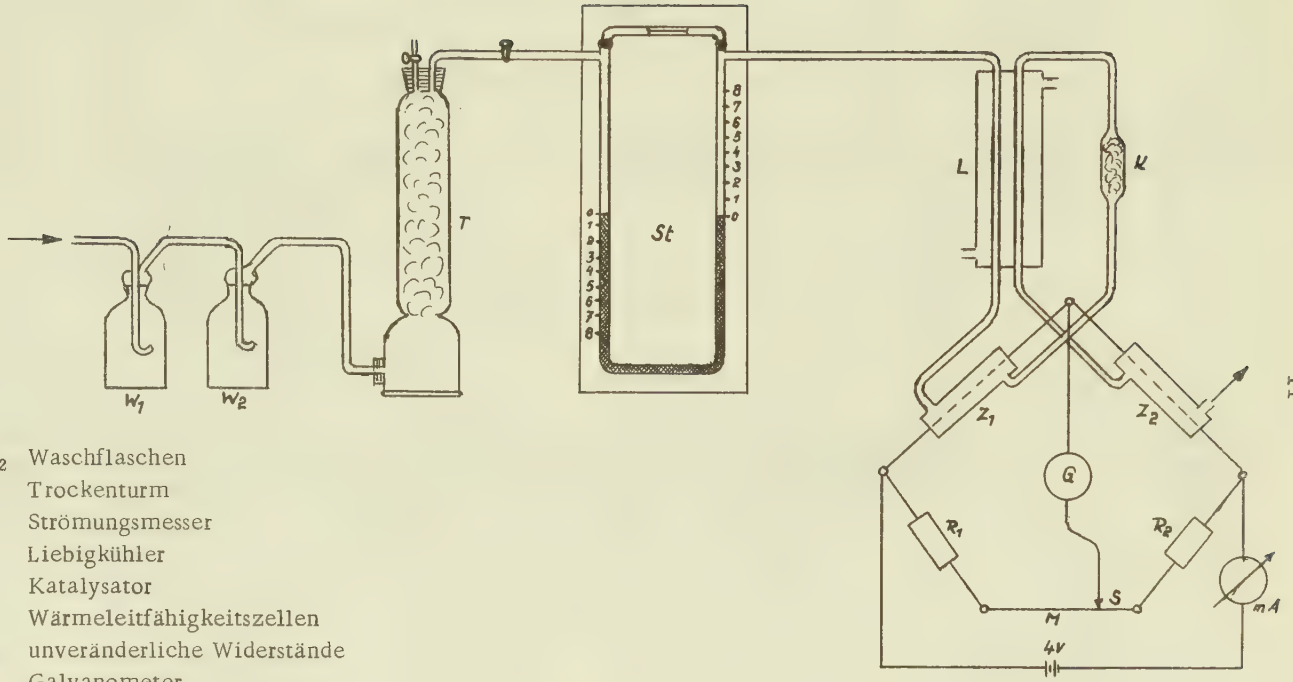
Nach der 1. Wärmeleitfähigkeitszelle überstreicht das Gasgemisch den Katalysator und gelangt daraufhin in die 2. Wärmeleitfähigkeitszelle. Letztere ist analog der ersten gebaut und befindet sich ebenfalls als Zweig in der Wheatstone-Brücke. Eine Reaktion, die am Katalysator stattgefunden hat wird sich in einer, gegenüber Zelle I, veränderten Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches in Zelle II zu erkennen geben. Vor Beginn eines Versuches wird das Galvanometer durch Abgleichen der Brücke in Nullstellung gebracht, so dass bei den folgenden Messungen die Widerstandsänderung des Platindrahtes in Zelle II (in Zelle I kann sich bei Einhaltung einer konstanten Stromungsgeschwindigkeit die Wärmeleitfahigkeit des Gasgemisches nicht verändern!) direkt am Galvanometer abgelesen werden kann.

In unserem Versuchsteil wird stets nur die Wärmeleitfähigkeitsänderung in Zelle II angegeben und zwar bedeutet:

(+) Skalenteile = Zunahme des Widerstandes in Zelle II
= Abnahme der Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches in Zelle II
= Abnahme des Wasserstoffanteils, also Hydrierung

(-) Skalenteile = Abnahme des Widerstandes in Zelle II
= Zunahme der Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches in Zelle II
= Zunahme des Wasserstoffanteils also Dehydrierung.

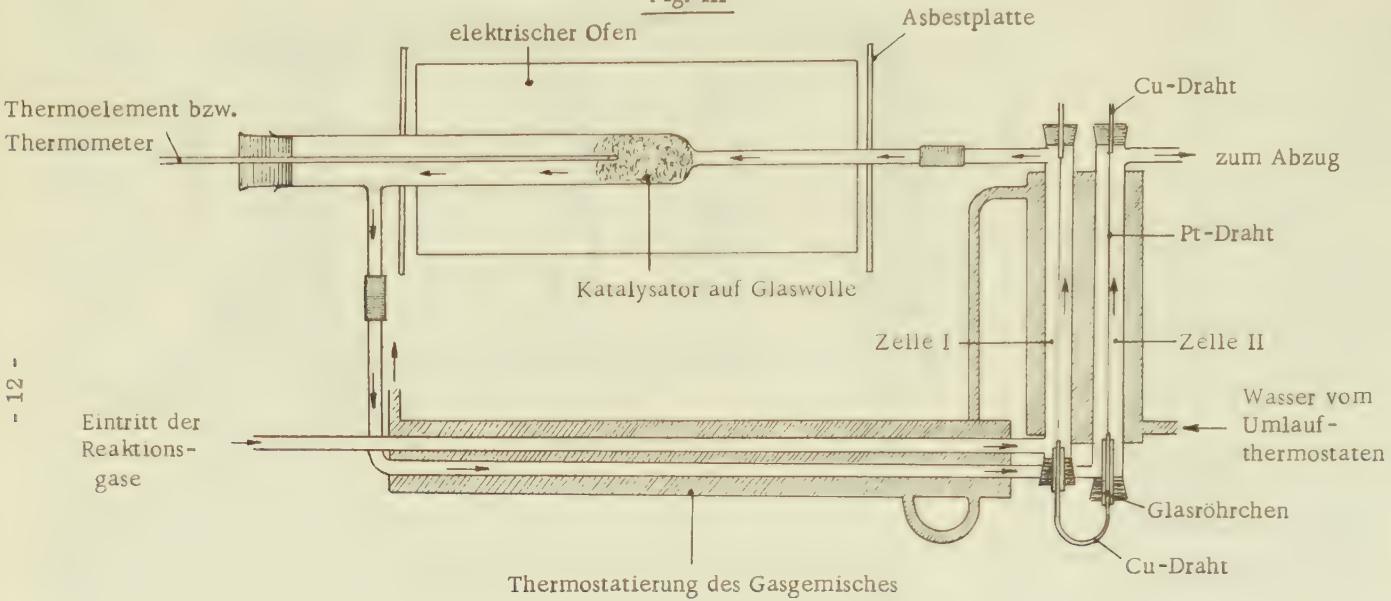
Jedoch auch im Falle einer Polymerisation des Äthylens nimmt der relative Wasserstoffanteil des Gasgemisches zu, da sich der Äthylengehalt verringert.



$W_1 W_2$	Waschflaschen
T	Trockenturm
St	Strömungsmesser
L	Liebigkühler
K	Katalysator
$Z_1 Z_2$	Wärmeleitfähigkeitszellen
$R_1 R_2$	unveränderliche Widerstände
G	Galvanometer
S	Schleifkontakt
M	Messdraht

Fig. II Schema der Versuchsanordnung

Fig. III


elektrischer Ofen
Asbestplatte
Thermoelement bzw.
Thermometer
Cu-Draht
zum Abzug
Pt-Draht
Katalysator auf Glaswolle
Zelle I
Zelle II
Wasser vom
Umlauf-
thermostaten
Eintritt der
Reaktions-
gase
Glasröhrchen
Cu-Draht
Thermostatierung des Gasgemisches

II. Technische Einzelheiten über Bau und Anordnung der Zellen innerhalb der Apparatur

(Vgl. Fig. II, S. 11 und Fig. III, S. 12)

Die Wärmeleitfähigkeitszellen (Fig. III, S. 12) bestehen aus 12 cm langen Kupferrohren mit einem inneren Durchmesser von 6 mm. Der Platindraht im Innern der Zellen hat bei einem Durchmesser von 1/20 mm eine Länge von 100 mm und ist am oberen und unteren Ende an ca. 20 mm lange Stücke aus 1.5 mm starkem Kupferdraht angelötet. Die Kupferrohre der Zellen sind an beiden Seiten mit durchbohrten Gummistopfen verschlossen. In den Bohrungen der oberen Stopfen stecken zwei Kupferenden der Platindrähte; die unteren Stopfen tragen in ihren Bohrungen kurze Glasröhrchen, von einem etwas grösseren Durchmesser als die Kupferdrahtenden. Bevor die unteren Kupferdrahtstücke in den Glasröhrchen mit „Uhu hart" festgekittet worden waren, wurden die mit kleinen Gewichten beschwerten Platindrähte mit der späteren Betriebsspannung von 4 Volt 48 Stunden lang geheizt, um einer nachträglichen Dehnung des Drahtes vorzubeugen. Der Draht blieb bei der Betriebstemperatur von ca 140 °C stets gespannt und die Zellen waren dadurch gegen Erschütterungen weitgehend unempfindlich. Die Gummistopfen der fertiggestellten Zellen wurden ausserdem mit Pizein überzogen, um zwischen Kupferrohr und Stopfen eine starre Verbindung herzustellen.

Die beiden Zellen sind von einem Kupferrohr (ca 30 mm Durchmesser) umgeben, durch das mit Hilfe eines Umlaufthermostaten Wasser gepumpt wird, und auf diese Weise die Temperatur der Zellenwände auf 1/50 °C genau eingehalten werden kann. In der selben Weise wird das Gas durch einen 22 cm langen Kupfermantel, in der Art eines Liebig-Kühlers, vor dem Eintritt in Zelle I und Zelle II thermostatiert.

Alle für das Gas bestimmten Kupferrohrleitungen sind bei einem inneren Durchmesser von 3 mm möglichst kurz gehalten, um eine geringe „Totzeit" der Apparatur zu erreichen. Diese beträgt in unserem Fall 9 sec, doch kann sie, wenn bei den Messungen an Stelle des Nickel-Konstantan-Thermoelementes ein geeichtes Quecksilberthermometer (Temperaturanzeige bis 530 °C) benutzt wird, auf nahezu 2 sec. reduziert werden. Die Ursache liegt in der Trägheit des Thermometers (grosse Wärmekapazität der Quecksilberkugel!) gegenüber einem Thermoelement und die Verringerung der „Totzeit" ist zwar nur scheinbar, doch für unsere Zwecke willkommen.

Die beiden Wärmeleitfähigkeitszellen sind, wie schon erwähnt, als Zweige einer Wheatstone-Brücke, an der eine Spannung von 4 Volt (2 Bleisammler) liegt, geschaltet (Fig. II, S. 11). Zwischen den unveränderlichen Widerständen

R_1 und R_2 liegt ein, mit einem Schleifkontakt abgreifbarer Messdraht, der auf 1 m Länge einen Widerstand von 1.1 Ohm besitzt. Mit diesem niedrigohmigen Schiebewiderstand wird vor dem Versuch das Galvanometer in Nullstellung gebracht, so dass während der Messung nur Skalenteile abzulesen sind.

Der mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Riesenfeldsche Strömungsmesser ermöglicht die Einstellung derselben Strömungsgeschwindigkeit für jeden Versuch und zugleich die Überwachung während der Messung. In grösseren Zeitabständen muss die Strömungsgeschwindigkeit von Hand aus nachgestellt werden. Dies ist leicht möglich, da unsere Versuchsanordnung gegenüber kleineren Schwankungen in der Strömungsgeschwindigkeit unempfindlich ist.

III. Eichung der Wärmeleitfähigkeitszellen und Empfindlichkeit der Apparatur

Zur Eichung der Wärmeleitfähigkeitszellen wurde jeweils der Widerstand einer einzelnen Zelle für, in ihrer Zusammensetzung bekannte Gemische aus Äthylen-Wasserstoff gemessen. Für alle Messungen wurde die Strömungsgeschwindigkeit von 20 ccm/min eingehalten. In Fig. IV, Seite 15, wurden die Widerstandswerte der Gasgemische als Ordinate gegen die Zusammensetzung der Gasgemische in Prozent als Abszisse aufgetragen.

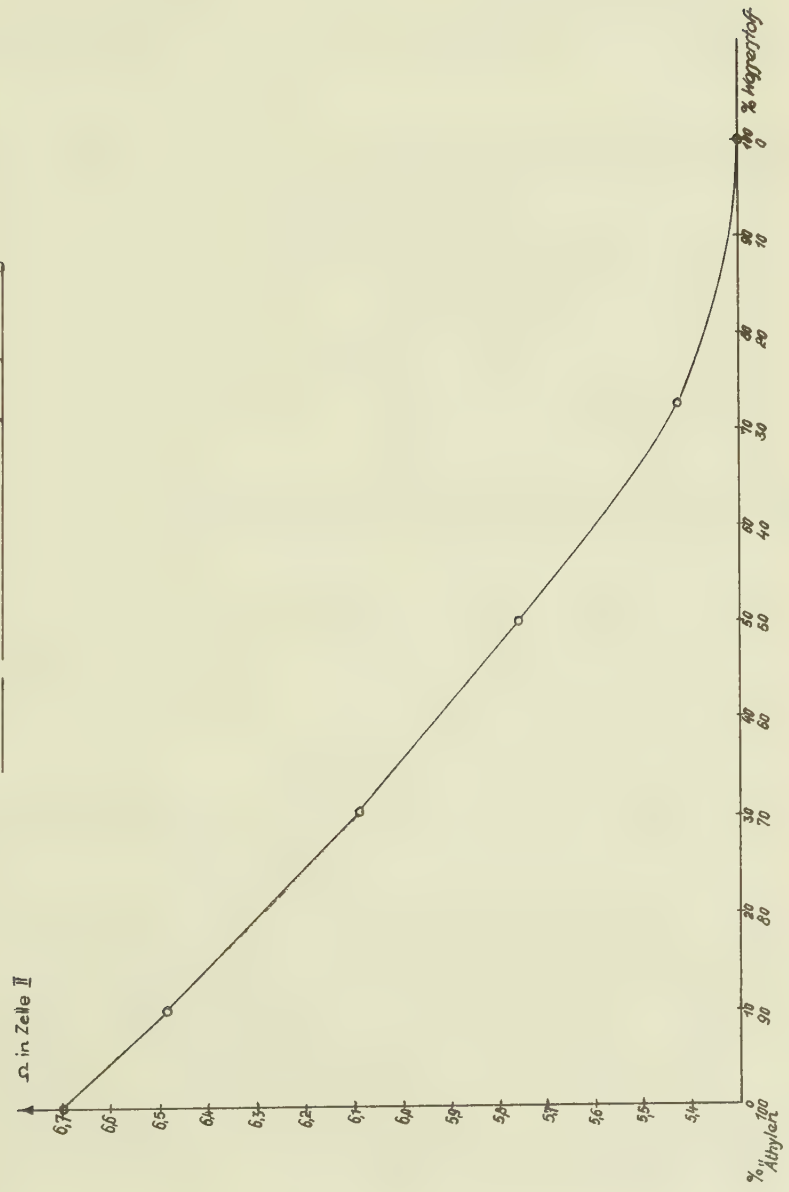
Dabei ergab sich für eine Widerstandsänderung von 0.1 Ohm in Zelle II bei Verwendung eines Äthylen-Wasserstoff-Gemisches im Verhältnis 1 : 1 eine 6proz. Hydrierung. Zelle I zeigte einen um 0.03 Ohm höheren Absolut-Widerstand als Zelle II, erwies sich aber bei den Eichversuchen als gleichwertig.

Würden wir die Gesamtempfindlichkeit unseres Galvanometers in Anspruch nehmen, so konnten wir, da ein Skalenteil einer Widerstandsänderung von 10^{-5} Ohm entspricht, eine $6 \cdot 10^{-4}$ proz. Hydrierung noch nachweisen. Nach SCHWERDTFEGER (Lit. 19) lässt sich mit einer Wheatstone-Brücke ohne besonderen Aufwand ein Widerstand auf 10^{-4} % seines Sollwertes bestimmen. Hieraus ist ersichtlich, dass eine Messung so geringer Umsätze mit grosser Genauigkeit durchaus möglich ist. Für unsere Zwecke ist eine derartige Genauigkeit nicht nur überflüssig sondern auch nachteilig, da man hierbei leicht bedeutungslose Spureneffekte verfolgen konnte. Aus diesem Grunde setzten wir durch Shunten des Galvanometers die Empfindlichkeit unserer Versuchsanordnung um 300 herab. Nun entspricht:

$$1 \text{ Teilstrich} = 3.3 \cdot 10^{-2} \text{ Ohm} = 0.02\% \text{ Umsatz.}$$

Bei der Eichung wurde ausserdem festgestellt, dass Abweichungen bis zu 3 % von einer Strömungsgeschwindigkeit von 20 cm/min sich in unserer Versuchs-

Fig. IV Eichkurve für die Äthylenhydrierung



anordnung überhaupt nicht bemerkbar machen. Bei den geringen Umsätzen, die wir an unseren Halbleiterkontakten erzielen konnten, ist somit ein Fehler durch eine veränderte Strömungsgeschwindigkeit in Zelle II nicht zu erwarten.

Die Drahttemperatur wurde nach KOHLRAUSCH (Lit. 20) nach der Gleichung

$$R_t = R_0 (1 + At + Bt^2)$$

berechnet, wobei für A und B zu setzen ist:

$$A = \alpha (1 + \vartheta/100)$$

$$B = -\alpha \cdot \vartheta/100^2$$

$$\alpha_{Pt} = 0.392$$

$$\vartheta_{Pt} = 1.49$$

Gemessen wurden für: $R_t = 7.9$ Ohm
$R_0 = 6.5$ Ohm

Hieraus errechnet sich eine Drahttemperatur von ca 140° C.

Für die Messungen an Propylen, Acetylen und Kohlenoxyd wurde keine erneute Eichung vorgenommen, da hierbei keine starken Abweichungen von der mit Äthylen-Wasserstoff-Gemischen ermittelten Kurve zu erwarten sind.

D) Versuchsteil

I. Hydrierung und Dehydrierung von Äthylen an III-V-Halbleitern

Im folgenden Abschnitt untersuchten wir, anknupfend an KRAWCZYNSKI (Lit. 14), den Einfluss verschiedener Dotierung der III-V-Halbleiter bei der Äthylenhydrierung und die Ausnahmestellung, die das Aluminiumantimonid (AlSb) unter den übrigen III-V-Halbleitern Indiumantimonid (InSb), Indiumarsenid (InAs), Galliumarsenid (GaAs) einnimmt. Der eigenartige Effekt, der bei der Hydrierung von Äthylen an AlSb auftritt und als Polymerisation gedeutet wurde (Lit. 14), erwies sich als Zerfall des Äthylens in Wasserstoff und Kohlenstoff. Ausserdem richteten wir unser Augenmerk auf die einzelnen Komponenten (Arsen, Antimon, Aluminium) um deren katalytische Eigenschaften mit jenen der III-V-Halbleiter vergleichen zu können.

1. Darstellung und Reinigung der Substratgase.

Das Äthylen wurde einer Bombe entnommen und im Vakuum fraktioniert. Die Mittelfraktion wurde in den Vorratsgasometer gebracht und dort mit Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1 gemischt. Der aus einer Bombe stammende Elektrolytwasserstoff wurde vorher über erhitzten Platinasbest geleitet, um jegliche Spur von Sauerstoff daraus zu entfernen.

Um festzustellen, inwieweit nicht entfernte Verunreinigungen des Flaschen-Äthylens einen Einfluss auf die Hydrierung besitzen, wurde massenspektrographisch reines Äthylen aus Äthylenbromid dargestellt (Lit. 21). Die Bromabspaltung erfolgte bei 40 °C, indem eine 15proz., alkoholische Äthylenbromidlösung zu reinem, gekörnten Zink getropft und das Gas zur Entfernung von Brom und Sauerstoff mit alkalischer Hydrosulfitlösung gewaschen wurde. Reste von Äthanol und Äthylenbromid wurden in einer mit Kohlensäure/Tri gekühlten Falle auskondensiert. Vor der Speicherung im Gasometer wurde das Äthylen, in derselben Weise wie das Flaschen-Äthylen, fraktioniert. Das im Gasometer aufbewahrte Gasgemisch passierte vor dem Eintritt in die Wärmeleitfähigkeitszellen zur Trocknung zwei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Fritten-Waschflaschen und einen mit festem Kaliumhydroxyd beschickten Trockenturm. Eine Trocknung mit Phosphorpentoxyd war nicht möglich, da das Äthylen dabei leicht zur Polymerisation angeregt wird. Ausserdem führten mit Phosphorpentoxyd getrocknete Gase bei kinetischen Messungen schon öfters zu unliebsamen Überraschungen.

2. Durchführung der Messungen.

Der jeweilige Katalysator wurde in einer Achatreibschale sehr fein verrieben und 500 mg davon auf Glaswolle (p.A. Merck) in das vorher mit Chromschwefelsäure und Salpetersäure gereinigte Reaktionsrohr gebracht. Daraufhin wurde eine Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches von 20 ccm/min eingestellt und während des Versuches konstant gehalten. Nachdem alle Luft aus der Apparatur verdrängt worden war, wurde das Galvanometer auf Null gestellt und die Heizung eingeschaltet. Der Heizstrom wurde bei allen Messungen auf den selben Wert von 0.8 A (110 V) einreguliert, wodurch wir die Gewähr hatten, dass das Aufheizen von Zimmertemperatur auf den Temperatur-Endwert (450 °C) stets in der gleichen Zeit von 45 Minuten erfolgte. Während des kontinuierlichen Aufheizens wurden die zur entsprechenden Temperatur gehörigen Galvanometerausschläge, die dem Umsatz bei der Äthylenhydrierung direkt proportional sind (vgl. Eichkurve, S. 15), notiert und in den Diagrammen Skalenteile gegen Temperatur aufgetragen. Einige Male wurde zum Vergleich diskontinuierlich aufgeheizt, d.h. es wurden bestimmte Temperaturwerte einige Zeit konstant

gehalten, wobei sich mit Ausnahme des AlSb keine Abweichungen von den durch kontinuierliches Aufheizen erhaltenen Kurven ergaben. Die Abkühlungskurven stimmten jedoch in vielen Fällen nicht mit den Aufheizkurven überein.

Vor den Messungen wurde in einem Blindversuch festgestellt, dass Reaktionsrohr und Glaswolle bis zu Temperaturen von 500 °C weder eine Hydrierung noch eine Dehydrierung bewirken.

a) InAs als Katalysator. (Vgl. Fig. V, Seite 27)

Wir verwendeten InAs 693F als n-Leiter und InAs 249F als p-Leiter. Genauere physikalische Eigenschaften der von Siemens hergestellten III-V-Halbleiter finden sich auf Seite 9 . Von einer selbst ausgeführten Dotierung oder Umdotierung wurde im Hinblick auf die Zuverlässigkeit der Ergebnisse abgesehen.

Die Äthylenhydrierung fing bei 230 - 240 °C an und zeigte Unterschiede in den Aktivierungsenergien, je nach Art des verwendeten Kontaktes (p oder n). Vergleiche hierzu Fig. XII, S. 31.

Die aus den ersten Messungen an einem Katalysator erhaltenen Werte liessen sich nicht reproduzieren, wohl aber die der folgenden Messungen, die ausschliesslich bei der Berechnung der Aktivierungsenergie berücksichtigt wurden.
(Fig. V gestrichelte Kurve = 1. Messung, ausgezogene Kurve = folgende, reproduzierbare Messungen.)

b) InSb als Katalysator. (Vgl. Fig. VI, Seite 27.)

Die Hydrierung von Äthylen an InSb wurde in gleicher Weise wie unter a) beschrieben, untersucht. Als p-Leiter verwendeten wir InSb W37, als n-Leiter InSb M8 (Hersteller: SIEMENS). Es ergeben sich ebenfalls Unterschiede in den Aktivierungsenergien der Äthylenhydrierung am p- und n-Kontakt (vgl. Fig. XII, S.31).
(Fig. VI gestrichelte Kurve = 1. Messung, ausgezogene Kurve = folgende, reproduzierbare Messungen.)

c) AlSb als Katalysator. (Vgl. Fig. VII, Seite 28.)

Gänzlich anders verhält sich in dieser Hinsicht AlSb. Beim ersten Aufheizen (Dauer wie bei allen Messungen ca 45 min) zeigte sich eine Widerstandsabnahme in Zelle II, d.h. eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches nach der Berührung mit dem Katalysator. Dies besagt, dass entweder Äthylen aus dem Gasgemisch verschwunden ist, oder aber bei gleichbleibender Äthylenmenge der Wasserstoffanteil zugenommen hat. Trotz zahlreicher Versuche konnte jedoch nie eine Spur eines Polymerisationsproduktes festgestellt werden, obwohl die Menge des „verschwundenen Äthylens" bis zu 1% des Äthylenanteils im Gasgemisch ausmachte.

c_1) Nachweis einer Crackung des Äthylens am AlSb.

Zu diesem Zweck wurde reines Äthylen mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 ccm/min über ca 5 g feinpulverisiertes AlSb geleitet. Das AlSb wurde dabei auf 260 °C erhitzt, da wir bei dieser Temperatur stets ein Maximum der Dehydrierungsreaktion feststellen konnten. Das Gas, welches mit dem Katalysator in Berührung gekommen war, wurde in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle auskondensiert. Hinter dieser Falle konnte jedoch in einem kleinen Reagenzglas ein nichtkondensierbares Gas aufgefangen werden, das sich durch Verbrennen als Wasserstoff identifizieren liess. Obwohl die Gleichgewichtskonstante für eine Dehydrierung von Äthylen zu Acetylen bei 300 °C ca 10^{-5} beträgt, wurde von uns der Versuch unternommen, im Laufe einer anderen Messung in dem die Apparatur verlassenden Gasgemisch Acetylen nachzuweisen. Nach ILOSVAY (Lit. 22) wurden hierzu 1 g Kupfersulfat (krist.) in wenig Wasser gelöst, 4 ml konzentriertes Ammoniak hinzugetropft und mit 3 g Hydroxylaminhydrochlorid versetzt. Der so entstandene, farblose Kupferkomplex spricht noch auf 1 Promille Acetylen im Äthylen unter intensiver Rotfärbung an.
Die Acetylenprobe war in unserem Fall negativ.

Das schwarz-graue, matte AlSb-Pulver zeigte nach längerer Benützung stets einen schwachen Glanz (Russ). Der Nachweis dieser geringen Kohlenstoffmengen war ziemlich schwierig, da der Katalysator bei dieser Dehydrierungsreaktion sehr schnell seine Wirksamkeit einbüsst (bis auf eine später erwähnte Restaktivität) und eine Anreicherung des Kohlenstoffs so nur schwer zustande kommt. So liessen wir ca 25 Stunden lang bei 260 °C reines Äthylen über eine grössere Menge AlSb strömen, lösten den Katalysator in Salzsäure und sammelten die kleine Menge unlöslichen Rückstandes. Letzterer konnte durch Verbrennen auf einem Platinblech als Kohlenstoff identifiziert werden.

Eine weitere Stutze für den Zerfall des Äthylens am AlSb lieferte folgender Versuch: Über ca 2 g AlSb wurde in einer Hochvakuumapparatur bei 300 °C 80 Minuten lang reines Äthylen gepumpt. Nach dieser Zeit konnte eine Druckzunahme von 9 % festgestellt werden. Beim anschliessenden Ausfrieren des Äthylens blieb ein unkondensierbares Gas zurück.

Da Acetylen nicht entstanden sein kann, muss das Äthylen in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfallen sein; nur so lässt sich die Druckzunahme während der Reaktion erklären:

$$C_2H_4 \longrightarrow 2\,H_2 + 2\,C$$

Ein Teil des über den Katalysator gepumpten Äthylens wurde massenspektroskopisch untersucht. Dabei wurde ausser Äthylen nur Wasserstoff und keine

anderen Kohlenwasserstoffe gefunden.

c_2) Desaktivierung des AlSb bei der Äthylen-Crackung.

Die dehydrierende Wirkung des AlSb lässt sich nur kurze Zeit (45 Minuten) aufrechterhalten und bei einer weiteren Messung nicht reproduzieren, gleichgültig ob der Katalysator bei der ersten Messung bis 260 °C oder aber bis 400 °C erhitzt worden war. Bei einem erneuten Aufheizen bekommt man am AlSb bei 260 °C zwar wieder eine Dehydrierung, doch beträgt der maximale Ausschlag des Galvanometers nur 1/10 des bei der Erstmessung erhaltenen Ausschlages. Diese Restaktivität bleibt lange Zeit bestehen und lässt sich in ihren Werten reproduzieren.

Es konnte gezeigt werden, dass der Absolutwert des maximalen Umsatzes von der Geschwindigkeit des Aufheizens, d.h. von der Zeit, die der Katalysator bei erhöhter Temperatur dem Substrat ausgesetzt war, abhängt. Vergleiche hierzu Fig. VIII, Seite 28. Für jeden Versuch wurden zu diesem Zwecke 200 mg fein gepulvertes p-AlSb (Hersteller: SIEMENS) eingewogen und in je 20, 30, 45 und 80 Minuten von Zimmertemperatur auf 350 °C aufgeheizt. In Fig. VIII wurde der jeweilige Umsatz der Dehydrierungsreaktion (Ordinate) gegen die Aufheizzeit (Abszisse) aufgetragen. Dies ist der einzige Fall bei unseren Messungen, bei dem die Aufheizzeit des Katalysators variiert wurde. Im allgemeinen wurde letztere durch Einstellen einer Heizstromstärke von 0.8 A (110 Volt) für alle Messungen nicht verändert, da stets die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur gemessen wurde, wobei der Parameter der Aufheizzeit nicht in Erscheinung treten durfte.

Die von den Kurven in Fig. VIII eingeschlossenen Flächen sind bei allen Versuchen ungefähr gleich gross. Dies weist daraufhin, dass nur ein gewisser Teil „aktiver Oberfläche" für die Reaktion zugänglich ist, der entweder schnell oder langsam seine Wirksamkeit einbusst. Dafür spricht auch, dass ein durch die Dehydrierungsreaktion vergiftetes AlSb durch erneutes Verreiben in der Achatreibschale teilweise wieder aktiviert werden konnte. Dagegen konnte eine Regenerierung des Katalysators durch Tempern bei 400 °C in Wasserstoffatmosphäre nicht erzielt werden.

c_3) Unabhängigkeit des Äthylenzerfalls am AlSb von der Dotierung des letzteren.

In Fig. IX, Seite 29 wurde der Einfluss einer Dotierung des AlSb auf die Äthylenzerfallsreaktion untersucht. Das Gasgemisch, bestehend aus Äthylen-Helium 1 : 1 wurde über p-AlSb (Hersteller: SIEMENS), n-AlSb (Se-dotiert, Hersteller: GREGER (Lit. 16), n-AlSb (Ge-dotiert, Hersteller: GREGER) und p-AlSb (Zn-dotiert, Hersteller: GREGER) mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 20 ccm/min geleitet. Bei den in Fig. IX wiedergegebenen, jeweils ersten

Messungen, lässt sich keine Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten vom Halbleitercharakter des AlSb feststellen. Die Abkühlungskurven, die das beim Aufheizen entstehende Wärmeleitfähigkeitsmaximum nicht mehr durchlaufen, weisen auf eine Veränderung des Katalysators hin.

c_4) Starke Absorption des Äthylens am AlSb-Kontakt.

Beim Aufheizen des AlSb zeigte sich bis ca 140°C eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit des Gases in Zelle II (vgl. Fig. VII, Seite 28). Dies würde auf eine Abnahme des relativen Wasserstoffgehaltes, d.h. auf eine Hydrierung hinweisen. Da derselbe Effekt jedoch auch bei Verwendung eines Äthylen-Helium-Gemisches beobachtet wurde, kann es sich um keine Hydrierung handeln. Ausserdem ist die Grösse des maximalen Galvanometerausschlages in derselben Weise, wie schon unter c_2) bei der Äthylencrackung gezeigt worden war, von der Zeit des Aufheizens abhängig (vgl. Fig. X, Seite 29). Man kann dies mit einer starken Äthylenabsorption am AlSb-Kontakt bei Zimmertemperatur deuten, wobei sich dann beim Aufheizen unter Desorption von Äthylen kontinuierlich mit der Temperatur der jeweilige stationäre Zustand einstellt. Für unsere Messungen mit einer Strömungsapparatur bedeutet das:
Heizt man schnell auf, so wird in der Zeiteinheit am Kontakt mehr Äthylen desorbiert (Abnahme der Wärmeleitfähigkeit in Zelle II), als beim langsamen Aufheizen, da sich im ersteren Fall das der Temperatur entsprechende Absorptions-Desorptions-Gleichgewicht schneller einstellen muss.

c_5) Äthylenhydrierung am AlSb über 400°C.

Ausser diesen crackenden Eigenschaften des AlSb-Kontaktes liess sich bei den 2., 3. und folgenden Messungen (bei der 1. Messung, wenn man in einem Zeitraum von ca 90 Minuten bis 400°C aufheizte, oder das AlSb in dem Äthylen-Wasserstoff-Gemisch bei 300 - 400°C einige Zeit temperte) über 400°C eine Hydrierung des Äthylens feststellen, die reproduziert werden konnte.
Die Abnahme der Hydrierungsgeschwindigkeit über 460°C weist auf ein Überwiegen der Dehydrierungsreaktion mit steigender Temperatur hin (vgl. Fig. VII, S. 28).

d) Die Halbleiterkomponenten Aluminium, Antimon und Arsen als Katalysatoren für die Äthylenhydrierung.

Im Hinblick auf die vollkommen andersartigen Eigenschaften des AlSb im Vergleich zu InSb und InAs, wurden die Komponenten As, Sb, Al und ein Gemenge aus Al und Sb auf ihre katalytische Wirksamkeit bei der Äthylenhydrierung untersucht. Indium verwendeten wir wegen seines niedrigen Schmelzpunktes von 152°C nicht (vgl. Fig. XI, Seite 30).

d_1) Arsen und Antimon.

Reines Sb wurde in einer Achatreibschale pulverisiert und auf Glaswolle als Träger in das Reaktionsrohr gebracht. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie konnten ebenfalls erst die 2. und folgenden Messungen herangezogen werden (Fig. XI). Die ersten Messungen sind als Tempern zu betrachten, wobei das Metall von einer, etwa durch das Pulverisieren erzeugten Textur befreit wird.

Einen sehr ähnlichen Verlauf nimmt die Äthylenhydrierung an einem As-Kontakt: vgl. ebenfalls Fig. XI.

Die Aktivierungsenergie der Äthylenhydrierung an Sb ist in Fig. XII, S. 31 wiedergegeben.

d_2) Aluminium:

Im Gegensatz zu As und Sb wirkt ein Al-Kontakt überhaupt nicht hydrierend. Bei den Versuchen wurde sowohl Al-Gries (Merck, p.A.), als auch Al-Pulver, das aus Reinstaluminium durch Feilen mit einer vorher mit Salpetersäure gereinigten Feile dargestellt worden war, verwendet. Über 400 °C konnte eine Dehydrierung des Äthylens am Al festgestellt werden. Die jedoch am AlSb bei 260 °C auftretende, starke Dehydrierung konnte am Al nicht beobachtet werden.

Da Al-Metall an der Luft stets mit einer Oxydschicht bedeckt ist, untersuchten wir den Einfluss von Al_2O_3 [+]. Dabei konnten wir über 400 °C eine Äthylenpolymerisation feststellen, die sich in einer Zunahme der Wärmeleitfähigkeit in Zelle II und einem Auftreten von Schmieren zu erkennen gab.

Von einer Aktivierung der Al-Oberfläche mit Quecksilberverbindungen wurde abgesehen, da hierbei gefundene katalytische Effekte nicht ohne weiteres dem Al zugeschrieben werden dürften.

d_3) Aluminium-Antimon-Gemenge.

In weiteren Versuchen wurde Al-Gries (Merck, p.A.) und reines Sb in einer Achatreibschale kraftig verrieben. Dabei zeigte sich bei 280 °C überraschenderweise die am AlSb festgestellte Cracking des Äthylens. Letztere lässt sich auch mit demselben Al-Sb-Gemenge nicht wiederholen (Fig. XI, Seite 30).

Als Substrat wurde Äthylen-Wasserstoff und Äthylen-Helium verwendet, wobei sich bei ersterem über 400 °C die Hydrierung durch das Sb als Katalysator bemerkbar machte (vgl. Fig. XI).

[+] Hersteller: MANHART, Dissertation München 1955.

3. Auswertung und Diskussion der Versuchsergebnisse.

a) Die Äthylenhydrierung an InAs und InSb.

Trotzdem die Äthylenhydrierung Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war, herrscht über ihren Mechanismus noch heute keine endgültige Klarheit. Für den Deuterium-Wasserstoff-Austausch am Äthylen haben HORIUTI (Lit. 23) u. POLANYI und einige Jahre später RIDEAL u. TWIGG (Lit. 24) einen Mechanismus aufgestellt, der mit den heutigen Erkenntnissen, auch in Bezug auf die Äthylenhydrierung, gut im Einklang steht.

Als erster Schritt wird angenommen, dass der Wasserstoff am Katalysator intermediär als Proton gebunden wird (1). Ebenso wird das Äthylen durch assoziative Absorption unter Aufrichtung der Doppelbindung an zwei, an der Oberfläche nebeneinanderliegende, Metallatome gebunden (2). Eine Stütze fur diese Hypothese ist in den Untersuchungen von EISCHENS (Lit. 25) zu sehen, der aus Infrarotspektren für die Frequenz der C-H-Schwingungen im absorbierten Zustand einen Wert erhielt, der mehr gemeinsam hat mit der Frequenz eines gesättigten Kohlenwasserstoffes, als mit der eines Olefins. Eine gleichzeitige Anwesenheit von Wasserstoff bedingte eine Bandenverschiebung, die auf einen halbhydrierten Zustand $Me-CH_2-CH_3$ (3) schliessen lässt. Nach POLANYI können wir die Hydrierung nun folgendermassen formulieren:

$$H_2 \longrightarrow \underset{\downarrow K}{H} + \underset{\downarrow K}{H} \qquad (1)$$

$$CH_2 = CH_2 \longrightarrow \underset{\downarrow K}{H_2C} - \underset{\downarrow K}{CH_2} \qquad (2)$$

$$\underset{\downarrow K}{CH_2} - \underset{\downarrow K}{CH_2} + \underset{\downarrow K}{H} \longrightarrow \underset{\downarrow K}{CH_2} - CH_3 \qquad (3)$$

$$\underset{\downarrow K}{CH_2} - CH_3 + \underset{\downarrow K}{H} \longrightarrow CH_3 - CH_3 \qquad (4)$$

In dem speziellen Fall der von uns verwendeten III-V-Halbleiter, deren Elektronenanordnung durch die nach den 4 Ecken eines Tetraeders gerichteten, hybridisierten sp^3-Bindungen des Kohlenstoffs wiedergegeben wird, dürfte

eine katalytische Wirksamkeit massgeblich durch Fehlordnungen zustandekommen. Ein p-Leiter mit seinen Defektelektronen (Elektronenlücken) wird also bevorzugt Äthylen und Wasserstoff adsorbieren. Die Adsorption ist nach SCHWAB (Lit. 3) als eine Donatorreaktion aufzufassen, da Elektronen vom Substrat zum Katalysator übergehen. G.-M. SCHWAB sagte auch eine Begünstigung der Äthylenhydrierung an p-Kontakten voraus.

In diesem Abschnitt wird von uns ein Mechanismus für eine Äthylenhydrierung an III-V-Halbleitern aufgestellt, der an Stelle der POLANYIschen, biradikalischen Strukturen die energieärmeren krypto-ionischen setzt. Alle Strukturen sind Grenzstrukturen und sollen somit keinen vollkommenen Elektronenübergang zwischen Katalysator und Substrat darlegen.

Da man dem Kohlenstoff in den Olefinen im Gegensatz zu den Carbonyl-Verbindungen eine anionoide Aktivität (Lit. 26) zuschreibt, werden dieselben von Defekt-Elektronen an der Katalysatoroberfläche festgehalten (I). Zwei Elektronen und ein Proton, intermediär an der Katalysatoroberfläche entstanden, lagern sich an, so dass der von EISCHENS im Ultrarotspektrum nachgewiesene halbhydrierte Zustand entsteht (II). Letzterer geht unter Aufnahme eines weiteren Protons schliesslich in den vollhydrierten Zustand (Äthan) über (III).

$$CH_2{=}CH_2 \longleftrightarrow \overset{\delta+}{C}H_2{-}\overset{\delta-}{C}H_2 + p\text{-}K \longrightarrow p\text{-}K{\leftarrow}CH_2{-}\overset{(+)}{C}H_2 \qquad (I)$$

$$p\text{-}K{\leftarrow}CH_2{-}\overset{(+)}{C}H_2 + H^+ + 2\,\ominus \longrightarrow p\text{-}K{\leftarrow}CH_2{-}CH_3 \qquad (II)$$

$$p\text{-}K{\leftarrow}CH_2{-}CH_3 + H^+ \longrightarrow p\text{-}K + CH_3{-}CH_3 \qquad (III)$$

Ein Mass für die Wirksamkeit eines Katalysators ist die Aktivierungsenergie, die in der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k zum Ausdruck kommt. ARRHENIUS fand experimentell folgende Beziehung:

$$\ln k = \ln k_o - \frac{q_w}{RT}$$

k = Geschwindigkeitskonstante

k_o = Häufigkeitsfaktor

q_w = wahre Aktivierungsenergie

Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit erhält man die wahre Aktivierungsenergie jedoch nur, wenn eine Reaktion 0. Ordnung vorliegt (Lit. 4).

Von der Äthylenhydrierung nimmt man an, dass sie bei höheren Temperaturen sowohl 1. Ordnung nach der Wasserstoffkonzentration als auch nach der Äthylenkonzentration aufweist. Die gemessene Aktivierungsenergie ist somit keine wahre, sondern eine scheinbare. Scheinbar ist sie, da in ihr die Adsorptionswärmen der Substratgase Äthylen und Wasserstoff mit enthalten sind. Zwischen der scheinbaren (q_s) und der wahren Aktivierungsenergie (q_w) besteht folgende Beziehung:

$$q_s = q_w - (\lambda_{H_2} + \lambda_{C_2H_4})$$

λ_{H_2} = Adsorptionswärme von Wasserstoff

$\lambda_{C_2H_4}$ = Adsorptionswärme von Äthylen.

In Fig. XII, Seite 31 wurden die aus Fig. V, VI und XI entnommenen Werte für die Äthylenhydrierung logarithmisch als Ordinate gegen $^1/T$ als Abszisse aufgetragen.

Aus dieser halblogarithmischen Darstellung ergaben sich folgende, scheinbare Atkivierungsenergien für die Äthylenhydrierung:

		q_s	Differenz zwischen p und n
p-InAs	249F	20.2 Kcal/Mol	9.1 Kcal/Mol
n-InAs	693F	29.3 Kcal/Mol	
p-InSb	W37	22.4 Kcal/Mol	
n-InSb	M8	38.1 Kcal/Mol	15.7 Kcal/Mol
Sb		15.9 Kcal/Mol	

Es zeigt sich deutlich eine Begünstigung der Hydrierung durch p-Leiter, was auf Grund des POLANYIschen und des von uns aufgestellten, krypto-ionischen Mechanismus zu erwarten ist. Dieses Ergebnis stimmt auch überein mit den von KRAWCZYNSKI (Lit. 14) durchgeführten Messungen derselben Reaktion an dotierten Si-, Ge-Proben und auch an III-V-Halbleitern, die jedoch von dem Autor selbst dotiert und öfters umdotiert worden waren. Unser Befund stützt auch die von SCHWAB geäusserte Ansicht, dass bei der Äthylenhydrierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (Adsorption des Äthylens) eine Donatorreaktion ist.

b) Die Crackung des Äthylens am AlSb.

AlSb nimmt, wie wir in unseren Untersuchungen zeigen konnten, eine Sonderstellung ein. Es unterscheidet sich in seinen chemischen Eigenschaften

weitgehend von InAs und InSb. So ist AlSb im Gegensatz zu AlAs sehr empfindlich gegen Wasser (Lit. 27). An feuchter Luft aufbewahrt, zerfällt es sehr rasch in Aluminiumhydroxyd und Antimon nach der von VESZELKA (Lit. 28) aufgestellten Bruttogleichung:

$$AlSb + 3\,H_2O = Al(OH)_3 + Sb + {}^3/_2\,H_2$$

Dieses Verhalten des AlSb lässt einen Vergleich mit Aluminiumamalgam zu, wie auch aus den elektrochemischen Potentialen von Aluminium und Antimon hervorgeht.

Al/Al^{+++}	-1.69 V
Sb/Sb^{+++}	+0.20 V

Es kann somit leicht eine Korrosion durch Lokalelementbildung eintreten. Erwähnenswert sei an dieser Stelle noch die Aktivierung von Al durch Verreiben mit Sb, die sich in einer Crackung des Äthylens (Fig. XI, Seite 30) zeigt.

Ausserdem ist bekannt, dass Aluminium mit blanker Oberfläche mit Äthylen und Wasserstoff bei ca. 120 °C unter Drucken von 50 - 100 at unter Bildung von Aluminiumtriäthyl reagiert (Lit. 29, 30), das bei ca. 300 °C über Aluminiumäthylenverbindungen zerfällt.

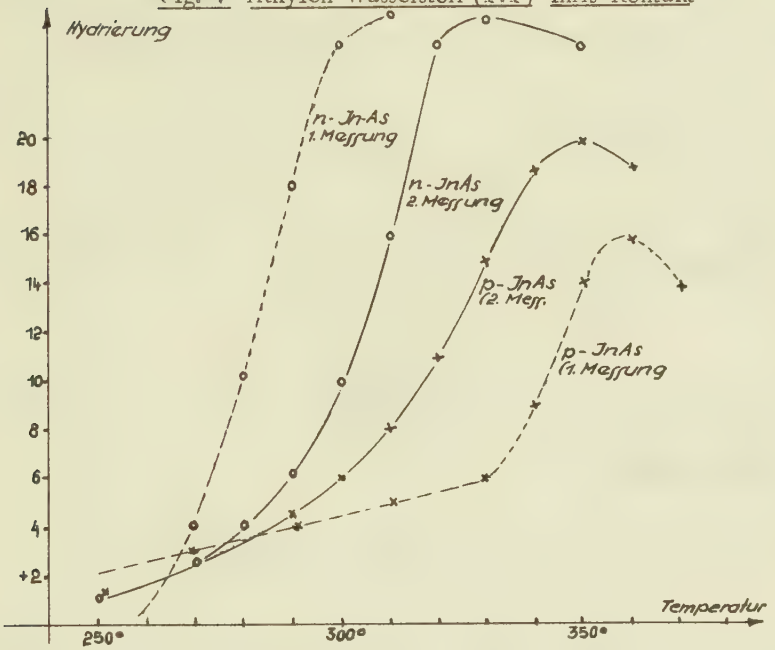
Nach unseren bisherigen Erfahrungen verhält sich AlSb ähnlich wie aktiviertes Aluminium. Als solches lässt sich die AlSb-Oberfläche auch auffassen, wenn man die dort existierenden, freien Valenzen betrachtet. Im Einklang mit dieser Auffassung steht die starke Adsorption des Äthylens am AlSb, die sich sogar in unserer Strömungsapparatur bemerkbar machte (Fig. VII, Seite 28).

Ähnliche Erscheinungen einer Äthylencrackung, die wir am AlSb finden konnten, beschreiben KLAR (Lit. 33), STEACIE, STOVEL (Lit. 31) u. IIJIMA (Lit. 32). Die Autoren fanden, dass bei 150 °C Äthylen an Nickel ein Adsorptionsmaximum aufweist; erhitzt man über diese Temperatur, so findet Desorption unter lebhafter Zersetzung des Äthylens statt.

Wir nehmen nun an, dass im Falle einer Äthylencrackung am AlSb intermediär an den „aktiven Zentren" der Oberfläche Aluminiumäthylenverbindungen entstehen, die rasch zerfallen, teils unter Abscheidung von Kohlenstoff, teils unter Bildung von Oberflächenkarbiden, die den Katalysator schnell desaktivieren. Für diese Hypothese spricht die Tatsache, dass ein durch die Reaktion unbrauchbar gewordenes AlSb durch Verreiben wieder etwas aktiviert werden kann.

Die über 400 °C einsetzende Äthylenhydrierung dürfte dem Antimon zugeschrieben werden, da einerseits die Aktivierungsenergie derselben am AlSb und Sb übereinstimmt und andererseits bei dieser Temperatur eine TAMANNsche Eigendiffusion im AlSb-Gitter bereits auftreten kann.

Fig. V Äthylen-Wasserstoff (1:1) InAs-Kontakt



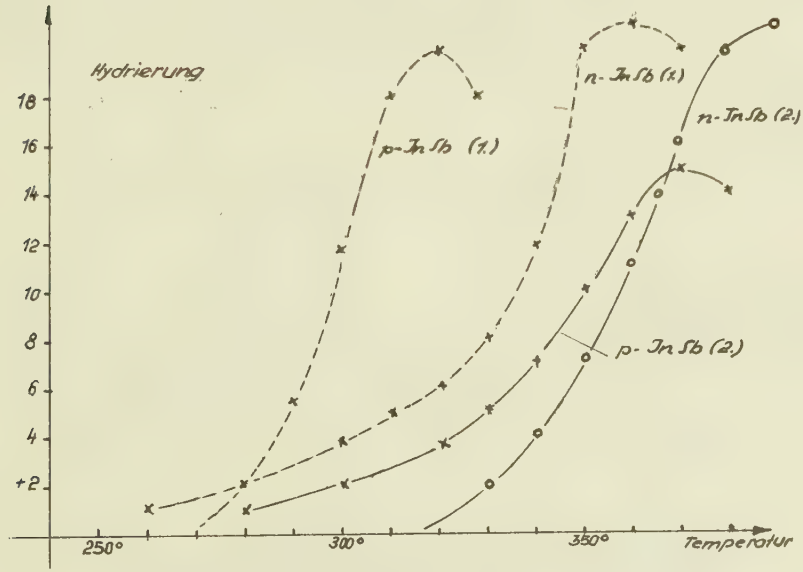


Fig. VI Äthylen-Wasserstoff (1:1) InSb-Kontakt

Fig. VII Äthylen-Wasserstoff (1:1) AlSb-Kontakt

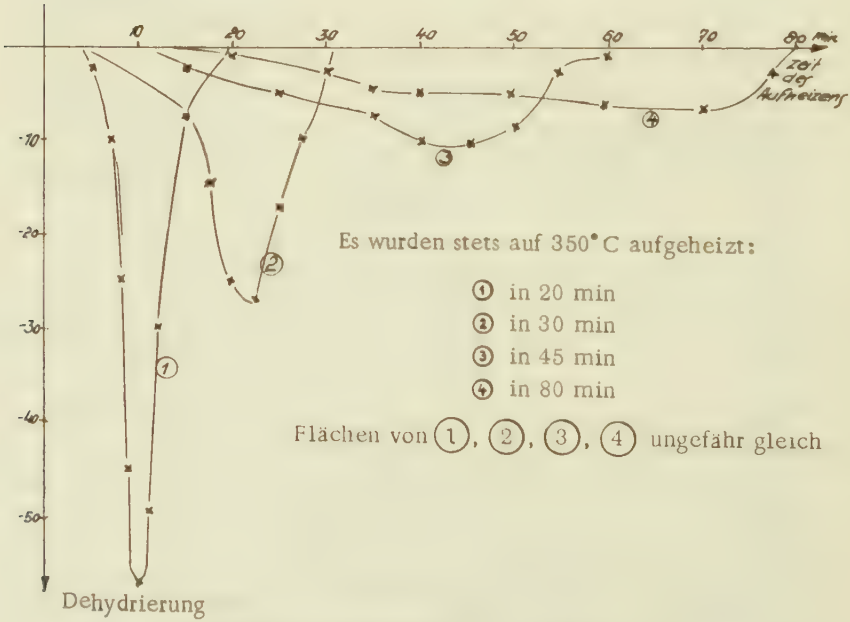
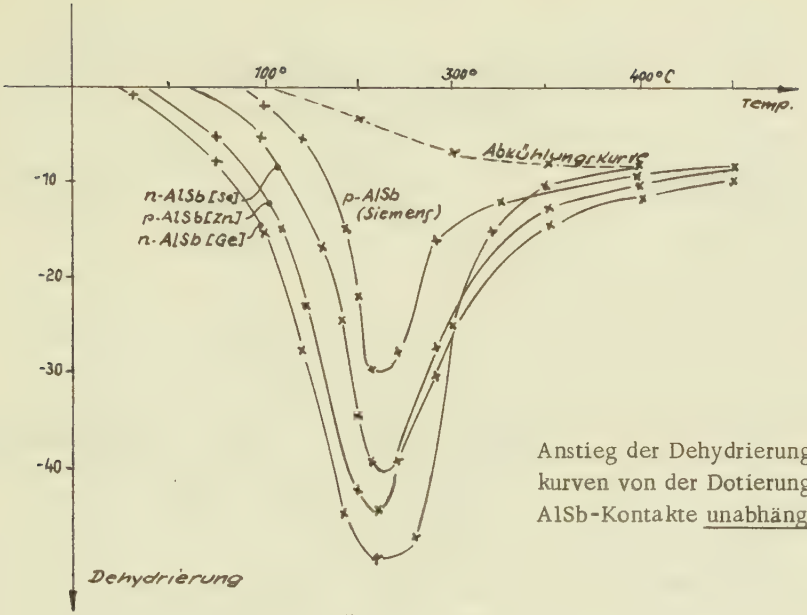
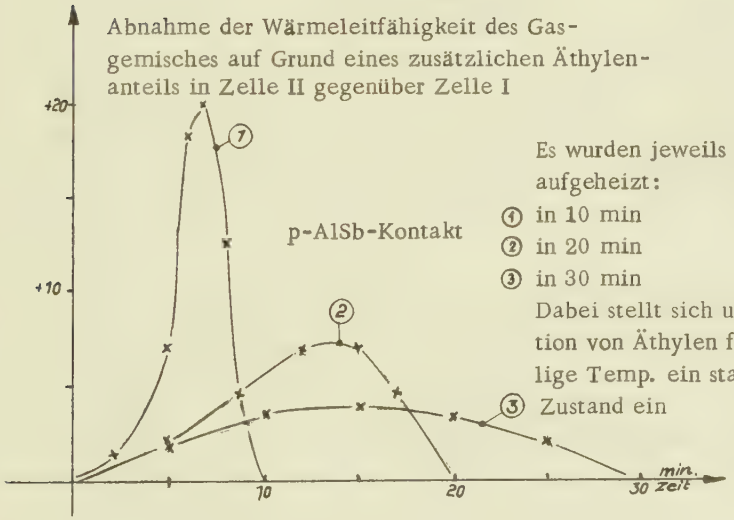


Fig. VIII Äthylen-Wasserstoff (1:1) AlSb-Kontakt



Anstieg der Dehydrierungskurven von der Dotierung der AlSb-Kontakte unabhängig

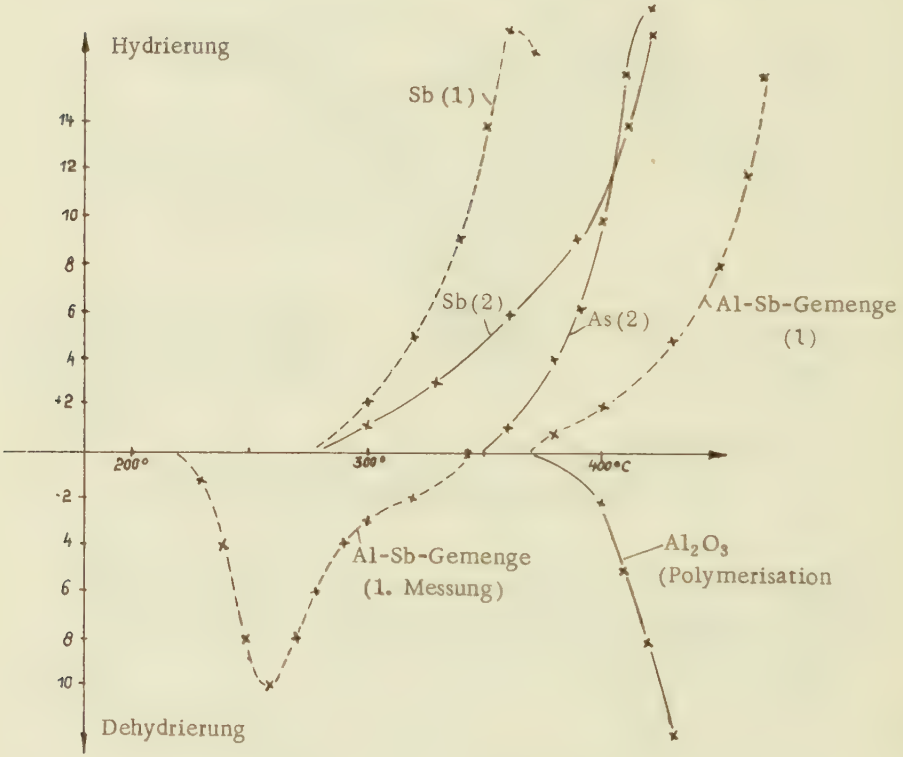
Fig. IX Äthylen-Helium (1:1)



Es wurden jeweils auf 140°C aufgeheizt:
① in 10 min
② in 20 min
③ in 30 min
Dabei stellt sich unter Desorption von Äthylen für die jeweilige Temp. ein stationärer Zustand ein

Fig. X Äthylen-Helium (1:1)

Fig. XI Äthylenhydrierung an Sb, As



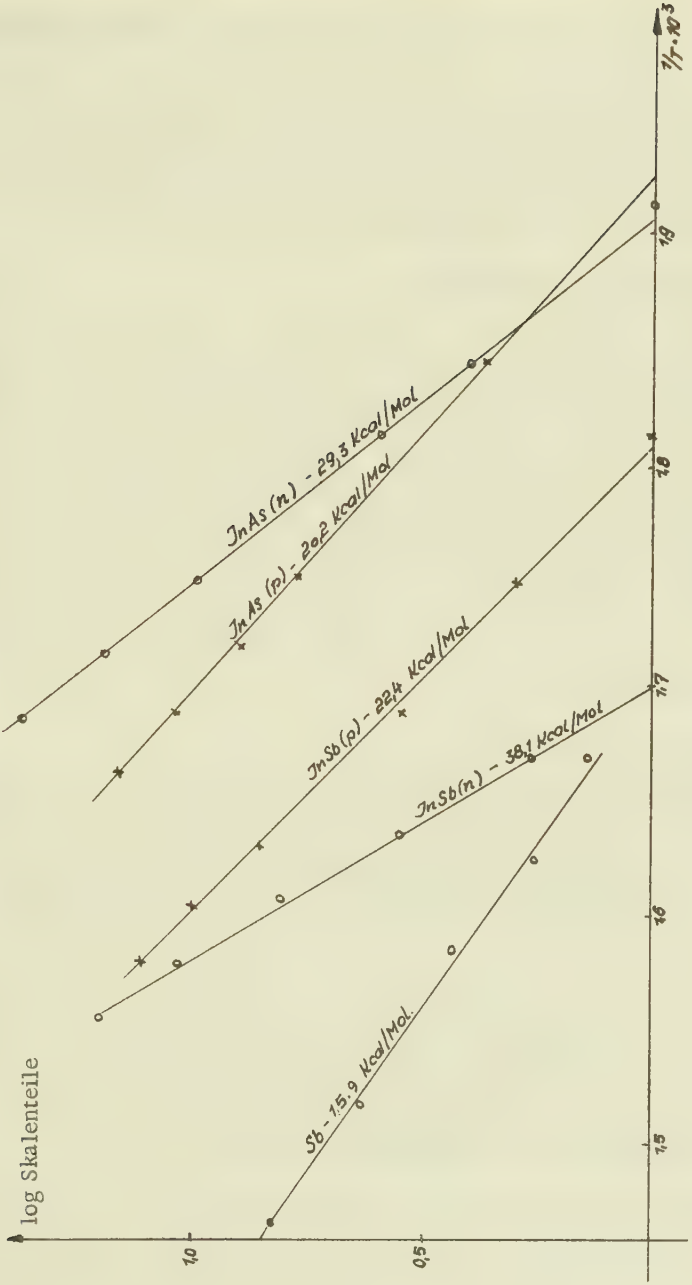


Fig. XII Aktivierungsgerade der Äthylenhydrierung an InAs, InSb u. Sb

II. Hydrierung und Dehydrierung von Propylen an III-V-Halbleitern

Nach dem vielfältigen Erscheinungsbild, das sich uns bei der Äthylenhydrierung an III-V-Halbleitern bot, drängt sich alsbald die Frage auf, wie sich Homologe des Äthylens an diesen Kontakten verhalten; ob die Crackung des Äthylens an AlSb eine Parallele bei anderen Olefinen besitzt. Wir wählten für unsere Versuche Propylen als das nächsthöhere Olefin nach dem Äthylen.

1. Reinigung der verwendeten Gase.

Das aus einer Stahlflasche stammende Propylen wurde zur Entfernung von Kohlendioxyd durch zwei Glasfritten-Waschflaschen mit 50proz. wässriger Kalilauge geleitet und anschliessend in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle kondensiert. Da nach KLEMENC (Lit. 21) das Flaschengas nur zu ca 88% aus reinem Propylen besteht, fraktionierten wir es zweimal im Vakuum, wobei jedesmal Vor- und Nachlauf verworfen wurden. Das auf diese Weise gereinigte Propylen wurde im Gasometer mit gleichen Teilen Elektrolytwasserstoff, der in einem mit Platinasbest gefüllten und erhitzten Rohr von kleinen Sauerstoffbeimengungen befreit worden war, gemischt. Vor dem Eintritt in die Apparatur musste das Propylen-Wasserstoff-Gemisch einen mit festem Kaliumhydroxyd beschickten Trockenturm passieren, um den vom Gasometer stammenden Wasserdampf abzugeben.

2. Durchführung der Messungen.

Die Katalysatoren wurden wiederum fein pulverisiert auf Glaswolle als Träger in das Reaktionsrohr gebracht. Nachdem das Propylen-Wasserstoff-Gemisch bei Zimmertemperatur mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 20 ccm/min einige Zeit über den Katalysator gestrichen war und am Galvanometer keine Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Gases mehr festgestellt werden konnte (ein Zeichen, dass alle Luft verdrängt war), wurde die Heizung eingeschaltet. Für alle Messungen wurde ein konstanter Heizstrom von 0.8 A bei 110 V verwendet und die am Galvanometer abgelesenen Skalenteile — ein Mass für die Hydrierungsgeschwindigkeit — als Ordinate gegen die entsprechende Temperatur als Abszisse aufgetragen. Neben dieser Art des kontinuierlichen Aufheizens wurden auch bestimmte Temperaturwerte eingestellt, deren Galvanometerausschläge mit denen eines kontinuierlichen Heizens nahezu übereinstimmten.

Ein vor den Messungen an III-V-Halbleitern ausgeführter Blindversuch — Reaktionsrohr mit reiner Glaswolle gefüllt — zeigte bis zu Temperaturen von 480 °C keinerlei Effekt.

a) InAs als Katalysator (vgl. Fig. XIII, S. 36).

Für die Hydrierung von Propylen an InAs verwendeten wir als p-Leiter InAs 249 F und als n-Leiter InAs 693 F (Hersteller: SIEMENS). Die ersten, nicht reproduzierbaren Messungen sind in Fig. XIII nicht berücksichtigt, dagegen sind die Abkühlungskurven wiedergegeben. Diese fallen nicht mit den Aufheizkurven zusammen, wenn das Hydrierungsmaximum überschritten worden ist. Ein Katalysator, der kurze Zeit über die Temperatur des grössten Umsatzes hinaus erhitzt worden war, zeigte bei abermaligem, erneuten Aufheizen zwar dieselbe Steigung (Aktivierungsenergie) doch war die Kurve zu höheren Temperaturen hin verschoben.

Die Propylenhydrierung am InAs- wie am InSb-Kontakt beginnt bei höheren Temperaturen (über 340 °C) als die Äthylenhydrierung an denselben Kontakten.

b) InSb als Katalysator (vgl. Fig. XIV, Seite 36).

Bei der Propylenhydrierung an InSb wurde als p-Leiter InSb W37 und als n-Leiter InSb M8 (Hersteller: SIEMENS) verwendet. Die Abkühlungskurven stimmen mit den Aufheizkurven überein, da das Maximum der Hydrierungsgeschwindigkeit nicht überschritten wurde.

c) AlSb als Katalysator (vgl. Fig. XV, Seite 37).

Vollkommen andersartig als InAs und InSb verhält sich AlSb bei dem Versuch einer Propylenhydrierung. Beim 1. Aufheizen — nachdem ein Teil des bei Zimmertemperatur stark adsorbierten Propylens (vgl. Äthylen, $2c_4$) wieder abgegeben worden ist — nimmt bei ca. 200 °C die Wärmeleitfähigkeit in Zelle II rasch zu. Man muss hierbei auf zusätzlich entstandenen Wasserstoff schliessen, da eine Polymerisation des Propylens nicht festgestellt werden konnte. Diese Zunahme der Wärmeleitfähigkeit in Zelle II trat in gleicher Weise ein, wenn statt des Propylen-Wasserstoff-Gemisches ein Propylen-Helium-Gemisch verwendet wurde.

Die Crackreaktion — beim Äthylen wurde sie als solche identifiziert — durchläuft bei 250 - 260 °C ein Maximum, um dann bei weiterem langsamen Aufheizen über 400 °C einer Hydrierung Platz zu machen. Die Aktivität des AlSb für diese Crack-Reaktion hält nur kurze Zeit an, doch lässt sich ein verbrauchter Katalysator durch Verreiben teilweise reaktivieren. Eine Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten dieser Reaktion von der Dotierung des AlSb konnte nicht nachgewiesen werden.

d) Arsen, Antimon und Aluminium als Katalysatoren (vgl. Fig. XVI, S. 37).

Arsen und Antimon katalysieren in derselben Weise wie InAs und InSb die Propylenhydrierung. Reines Aluminium in Form von Gries (Merck, p.A.) zeigt

bei 250 - 260°C keine dehydrierende Wirkung. Erst über 400°C tritt ein Zerfall des Propylens ein, der sich beliebig oft an demselben Katalysator reproduzieren liess. Zugleich war eine Kohlenstoffabscheidung festzustellen. Im Gegensatz dazu wird reines Äthylen am Aluminiumkontakt bis zu Temperaturen von 500°C nicht dehydriert. Eine Polymerisation über 350°C wurde beim Propylen an Aluminiumoxyd beobachtet.

Analog den Untersuchungen bei der Äthylenhydrierung wurde ein Gemisch gleicher Teile Aluminiumgriess und Antimonpulver im Achatmörser längere Zeit verrieben und Messungen unter Verwendung eines Propylen-Helium- und eines Propylen-Wasserstoff-Gemisches durchgeführt. Dabei zeigt sich in beiden Fällen, ähnlich wie beim Äthylen, bei ca. 270°C ein Maximum der Crackreaktion. Die Zerfallsreaktion des Propylens liess sich am „Sb-aktivierten Aluminiumkontakt" ebenfalls nur kurze Zeit aufrechterhalten. Ein durch Verreiben von Aluminiumpulver mit Antimonpulver hergestellter Kontakt zeigte jedoch nur 1/20 der Aktivität, die der gleichen Gewichtsmenge AlSb entsprechen würde.

3. Auswertung und Diskussion der Messergebnisse.

Für die Propylenhydrierung dürfen wir einen ähnlichen Mechanismus wie für die Äthylenhydrierung annehmen. Der 1. Schritt ist die Adsorption des Propylens am Katalysator. Der anionoide Kohlenstoff wird die Akzeptorterme eines p-Leiters bevorzugen (I). Der adsorbierte Zustand (I) ist bei Propylen etwas energieärmer als beim Äthylen, da im ersteren Fall eine Hyperkonjugation mit der CH_3-Gruppe stabilisierend wirkt. Der Wasserstoff ist am Katalysator intermediär als Proton gebunden und lagert sich mit 2 Elektronen an die adsorbierte Molekel unter Bildung eines halbhydrierten Zustandes (II) an. Durch Anlagerung eines weiteren Protons entsteht schliesslich Propan.

Dieser eben geschilderte Mechanismus kommt in folgenden Formulierungen zum Ausdruck:

$$\overset{\delta-}{CH_2}-\overset{\delta+}{CH}-CH_3$$

$$\overset{\updownarrow}{}$$

$$p\text{-}K + CH_2=CH-CH_3 \longrightarrow p\text{-}K \leftarrow CH_2-\overset{(+)}{C}H-CH_3 \qquad (I)$$

$$2\,\ominus + H^+ + p\text{-}K \leftarrow CH_2-\overset{(+)}{C}H-CH_3 \longrightarrow p\text{-}K \leftarrow CH_2-CH_2-CH_3 \qquad (II)$$

$$H^+ + p\text{-}K \leftarrow CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_3 + p\text{-}K$$

Wir nehmen wieder an, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (Adsorption) eine Donatorreaktion ist und können somit eine Begünstigung der Hydrierung

durch p-Leiter voraussagen. Die scheinbare Aktivierungsenergie, in der ausser der wahren Aktivierungsenergie die Adsorptionswärmen von Wasserstoff und Propylen stecken, muss für p-Leiter geringer sein als für n-Leiter.

In Fig. XVII, Seite 38 wurden log Skalenteile (= Hydrierungsgeschwindigkeit) gegen 1/T aufgetragen und folgende, scheinbare Aktivierungsenergien für die Propylenhydrierung an III-V-Halbleitern erhalten:

		q_s	Differenz zwischen p und n
p-InAs	249F	20.4 Kcal/Mol	19 Kcal/Mol
n-InAs	693F	39.4 Kcal/Mol	
p-InSb	W37	20.2 Kcal/Mol	11 Kcal/Mol
n-InSb	M8	31.1 Kcal/Mol	
As		18.3 Kcal/Mol	
Sb		26.5 Kcal/Mol	
(AlSb)		(27.0 Kcal/Mol) über 400 °C.	

Die Differenzen der Aktivierungsenergie zwischen p- und n-Leiter betragen beim InAs 19 Kcal/Mol und beim InSb 11 Kcal/Mol. Aus der jeweils geringeren Aktivierungsenergie am p-Kontakt ist auf den Typ einer Donatorreaktion für die Propylenhydrierung zu schliessen.

Für die Crackung des Propylens dürfte eine ähnliche Erklärung wie beim Äthylen angebracht sein. Die freien Valenzen der Al-Atome an der AlSb-Oberfläche adsorbieren Propylen unter Bildung von Oberflächen-Metallalkylen, die sehr rasch in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfallen. Im Falle des Propylens ist mit Sicherheit anzunehmen, dass neben Wasserstoff auch das sehr stabile Methan gebildet wird, wie an der Propylenformel leicht einzusehen ist:

$$CH_3\!\!\rightarrow\!\!CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_4 + H_2 + 2C$$

Die über 400 °C am AlSb einsetzende Hydrierung des Propylens dürfte auf die hydrierende Wirkung des Antimons zurückgehen, da bei dieser Temperatur bereits Eigendiffusion im AlSb auftreten kann. Eine Stütze für diese Annahme bildet die am AlSb gemessene Aktivierungsenergie von 27.0 Kcal/Mol, die mit jener am reinen Antimon gemessenen mit 26.5 Kcal/Mol gut übereinstimmt. Ausserdem ergab sich für die Propylenhydrierung am AlSb keine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Dotierung des Halbleiters.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Hydrierung von Propylen an InAs, InSb, As, Sb und die Crackung am AlSb vollkommen mit den beim Äthylen gemachten Erfahrungen übereinstimmt.

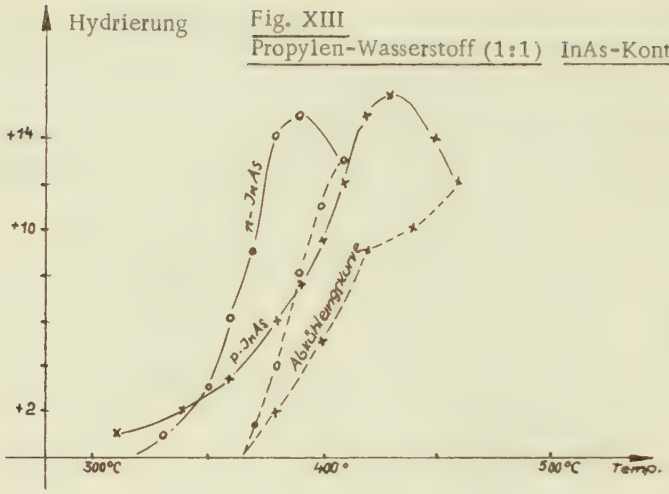


Fig. XIII
Propylen-Wasserstoff (1:1) InAs-Kontakt

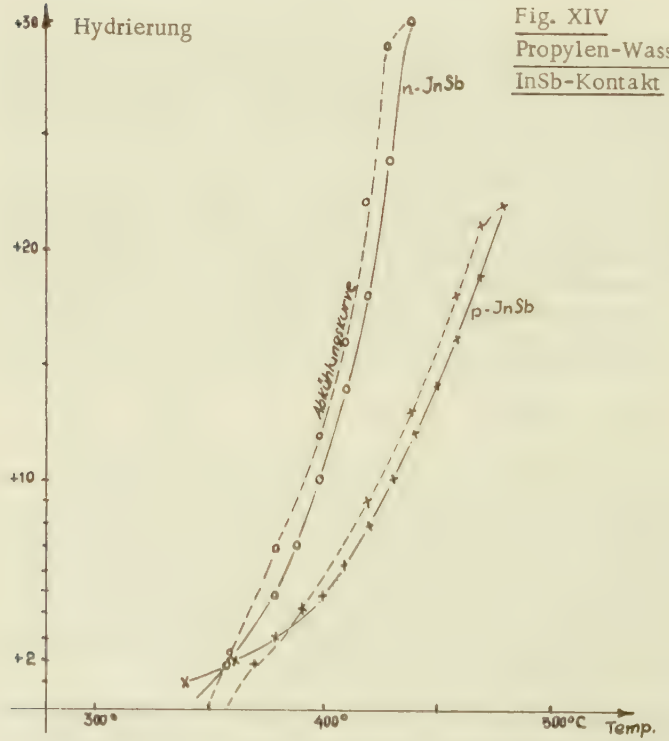


Fig. XIV
Propylen-Wasserstoff (1:1)
InSb-Kontakt

Fig. XV Propylen-Wasserstoff (1:1)
AlSb-Kontakt

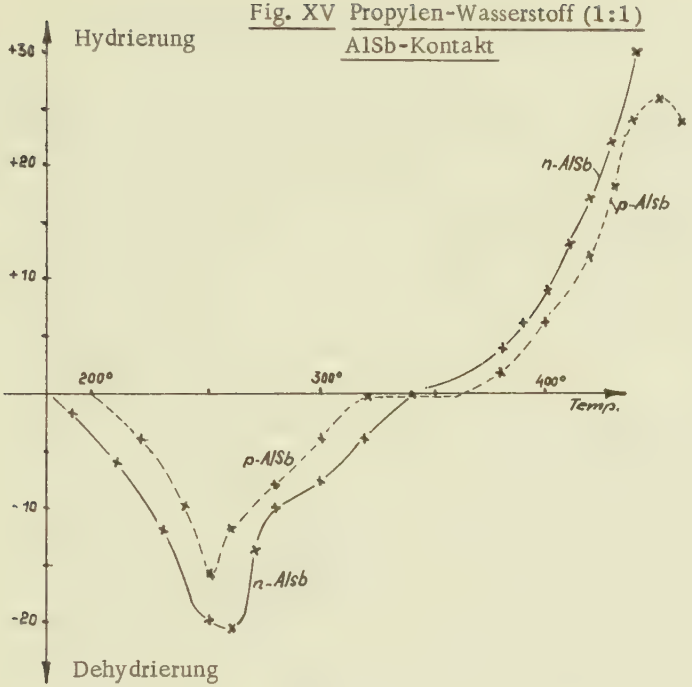
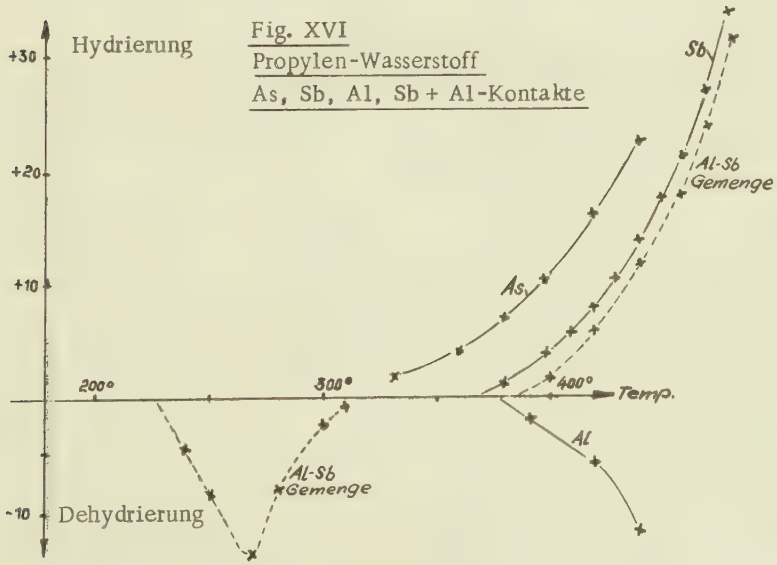


Fig. XVI
Propylen-Wasserstoff
As, Sb, Al, Sb + Al-Kontakte



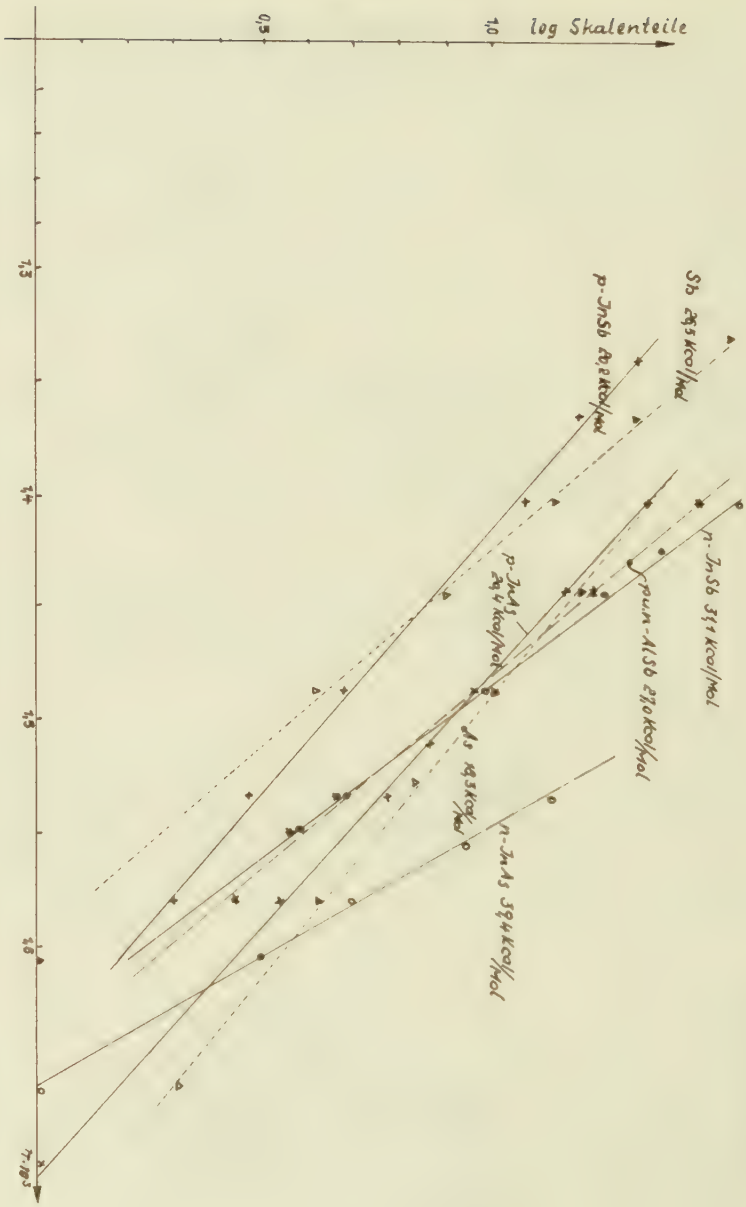


Fig. XVII Aktivierungsgeraden der Propylenhydrierung an: InAs, InSb, As, Sb, AlSb

III. Versuch einer Acetylenhydrierung an III-V-Halbleitern

Nach der in Abschnitt D II gezeigten Übereinstimmung des Verhaltens von Äthylen und Propylen an III-V-Halbleitern schien es uns interessant zu erfahren, wie Acetylen sich bei Hydrierungsversuchen verhält. So wurden in diesem Abschnitt InSb, InAs, GaAs, AlSb und die Komponenten As, Sb und Al auf ihre katalytische Wirksamkeit bei der Acetylenhydrierung geprüft. Die aufgezählten III-V-Verbindungen und auch deren Komponenten erwiesen sich in dieser Beziehung als unwirksam, doch konnte mit AlSb und InAs eine Polymerisation des Acetylens erzielt werden.

1. Vorbehandlung der Substratgase.

Das Acetylen wurde einer Bombe entnommen, in der es unter einem Druck von 15 - 20 at in Aceton gelöst vorlag. Dieses sogenannte Dissous-Gas wurde zur Entfernung von Acetondämpfen nach KLEMENC (Lit. 21) langsam über Aktivkohle geleitet, die in schmelzendem Chlorbenzol auf -45°C abgekühlt worden war. Anschliessend passierte der Gasstrom Glasfritten-Waschflaschen, die mit konzentrierter Schwefelsäure, Quecksilber-II-chlorid-Salzsäure, Kupfer-II-nitrat-Salpetersäure und konzentrierter, wässriger Natronlauge beschickt waren. Gespeichert wurde das Acetylen gemeinsam mit Elektrolyt-Wasserstoff, der einer Bombe entnommen und zur Entfernung von Sauerstoffspuren über erhitzten Platinasbest geleitet worden war, in einem Gasometer.

Das aus dem Gasometer kommende Gasgemisch wurde zur Entfernung von Wasserdampf vor dem Eintritt in die Versuchsapparatur durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und über einen mit festem Kaliumhydroxyd gefüllten Trockenturm geleitet.

2. Durchführung der Messungen.

Die Katalysatoren wurden in einer Reibschale aus Achat fein verrieben und auf Glaswolle als Träger in das Reaktionsrohr gebracht. Das Gasgemisch – bestehend aus einem Teil Acetylen und zwei Teilen Wasserstoff –, denn wir wollten eine Hydrierung zum Äthan erreichen – liessen wir mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 20 ccm/min durch die Zellen stromen, bis das Galvanometer seine Zeigerstellung nicht mehr veränderte und somit Gewissheit bestand, dass alle Luft aus der Apparatur verdrängt worden war. Daraufhin wurde mit einem konstanten Strom von 0.8 A bei 110 V, dessen Wert bei allen Messungen eingehalten wurde und somit stets die gleiche Aufheizzeit bedingte, bis zum gewünschten Temperaturendwert aufgeheizt. Die am Galvanometer abgelesenen Skalenteile wurden als direktes Mass für die Hydrierungsgeschwindigkeit gegen die

Temperatur als Abszisse aufgetragen. In einem Blindversuch – reine Glaswolle und Reaktionsrohr – konnten wir bis 430 °C bei Verwendung eines Acetylen-Wasserstoff-Gemisches, wie auch bei Verwendung von reinem Acetylen weder eine Hydrierung noch einen Zerfall des Acetylens feststellen. Über dieser Temperatur begann ein langsamer Zerfall des Acetylens unter Russabscheidung.

a) InSb als Katalysator (vgl. Fig. XVIII, Seite 48).

Bei Verwendung eines InSb-Kontaktes zeigte sich anfangs eine schwache Hydrierung, die über 350 °C abnahm und bei 380 °C schliesslich wieder aufhörte. Bei einem erneuten Aufheizen konnte keine Hydrierung mehr erzielt werden; der Katalysator war vergiftet. Eine Abscheidung von Kohlenstoff oder eine Polymerisation wurde nicht beobachtet. Versuche, einen vergifteten InSb-Katalysator durch Tempern in einer Wasserstoffatmosphäre bei 350 °C zu regenerieren, schlugen fehl.

b) InAs als Katalysator (vgl. Fig. XIX, Seite 48).

Gänzlich anders verhält sich ein Acetylen-Wasserstoff-Gemisch an einem InAs-Kontakt. Bei 320 - 330 °C zeigte sich eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches in Zelle II. Dies weist entweder auf ein Verschwinden von Acetylen oder auf das Entstehen zusätzlichen Wasserstoffs hin. Wir konnten feststellen, dass beides der Fall war. Für ein Verschwinden von Acetylen sprach das Auftreten eines dunkelgrünen, flüssigen, durch Polymerisation entstandenen Kohlenwasserstoffgemisches. In anderen Versuchen, bei denen reines Acetylen über InAs geleitet worden war, konnten wir ebenfalls eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit in Zelle II feststellen. Da die Polymerisationsreaktion in unserem Falle jedoch nur ca. 0.3% des durchströmenden Acetylens verbrauchte und unsere Zellen von Schwankungen in der Strömungsgeschwindigkeit weitgehend unabhängig sind, war somit der Beweis eines gleichzeitigen Acetylenzerfalls am InAs geliefert. Da, wie angedeutet, unsere Apparatur gegen Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit unempfindlich ist, versuchten wir den Zerfall von Acetylen an p-InAs 249 F und an n-InAs 693 F (Hersteller: SIEMENS) in Abhängigkeit von der Temperatur zu messen. Die zugleich auftretenden, flüssigen Polymerisationsprodukte wurden in einem kleinen Sauger nach dem Reaktionsrohr gesammelt. Der Sauger wurde in einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt, damit Dämpfe des Polymerisates nicht in Zelle II eintreten und dort eine Veränderung der Wärmeleitfähigkeit verursachen konnten.

Auf diese Weise ist es uns gelungen, die Aktivierungsenergie des Acetylenzerfalls am InAs zu messen. Wir verwendeten für unsere Messungen reines Acetylen und ein Acetylen-Wasserstoff-Gemisch. Es konnte kein Unterschied in der Aktivierungsenergie des Zerfalls bei Verwendung eines p- und eines n-Kontaktes festgestellt werden.

Der InAs-Katalysator behielt seine Dehydrierungsaktivität im Gegensatz zum AlSb bei der Äthylencrackung lange Zeit bei. So konnten Messungen am InAs-Kontakt oft wiederholt und reproduziert werden, bis eine starke Kohlenstoffanreicherung die Aktivität langsam absinken liess.

c) AlSb als Katalysator (vgl. Fig. XIX, Seite 48).

Bei Verwendung eines AlSb-Katalysators liess sich in derselben Weise wie beim InAs über 330 °C eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches in Zelle II feststellen. Es trat wiederum ein dunkelgrünes, flüssiges Polymerisat verschiedener Kohlenwasserstoffe auf. Auch ein Zerfall des Acetylens in Kohlenstoff und Wasserstoff wurde nachgewiesen. p-AlSb (Zn-dotiert), p-AlSb (Sn-dotiert), AlSb (eigenleitend) und AlSb (Se-dotiert) —Hersteller: GREGER (Lit. 16)— wurden als Katalysatoren für die Acetylenpolymerisations- und -Zerfallsreaktion herangezogen. Eine Messung der Aktivierungsenergie des Acetylenzerfalls an AlSb war in der gleichen Weise, wie beim InAs beschrieben, möglich, da die Aktivität des AlSb über viele Messungen hin konstant blieb und erst nach langer Zeit langsam abnahm. Unterschiede in den Aktivierungsenergien konnten an den verschieden dotierten AlSb-Kontakten sowohl bei Verwendung reinen Acetylens, als auch bei einem Acetylen-Wasserstoff-Gemisch nicht beobachtet werden (vgl. Fig. XX, Seite 49 und Fig. XXI, Seite 50). Ausserdem fanden wir eine Übereinstimmung der Aktivierungsenergie des Acetylenzerfalls an InAs und AlSb.

Am AlSb trat jedoch schon wesentlich früher, im Temperaturbereich von 80 °C, eine Zerfallsreaktion auf, die bei 180 °C ein Maximum erreichte. Diese Reaktion liess sich jedoch nur kurze Zeit halten und konnte, falls man den Katalysator beim ersten Mal langsam genug aufgeheizt hatte, bei einem zweiten Versuch mit demselben Katalysator nicht mehr durchgeführt werden. Wir erkennen hier eine Übereinstimmung mit dem Verhalten des Äthylens am AlSb, wobei der Äthylenzerfall allerdings erst bei höherer Temperatur einsetzt.

d) GaAs als Katalysator

Überraschenderweise erfährt ein Acetylen-Wasserstoff-Gemisch oder auch reines Acetylen am GaAs (Hersteller: SIEMENS) keinerlei Veränderung. Bis zu Temperaturen von 420 °C konnte weder eine Polymerisation, Dehydrierung noch Hydrierung beobachtet werden.

e) Arsen, Antimon und Aluminium als Katalysatoren (vgl. Fig. XVIII, S. 48).

As und Sb wirkten anfangs hydrierend, wurden jedoch in gleicher Weise wie InSb rasch vergiftet. Aluminiumgries (Merck, p.A.) und Aluminiumpulver (hergestellt aus Reinstaluminium mit einer vorher mit Salpetersäure gereinigten Feile) zeigten über 360 °C dehydrierende Eigenschaften. Die gemessene Aktivie-

rungsenergie dieser Zerfallsreaktion ist wesentlich kleiner als die an InAs und AlSb. Der Acetylenzerfall am Aluminium konnte am gleichen Katalysator öfters reproduziert werden. Ein Auftreten von Polymerisationsprodukten wurde nicht beobachtet.

3. Untersuchung des am AlSb und InAs erzeugten, flüssigen Kohlenwasserstoffgemisches.

a) Methoden die zur Identifizierung der in dem Polymerisat herrschenden Bindungsverhältnisse angewandt wurden.

Da das dunkelgrüne, petroleumähnlich riechende, flüssige Polymerisationsprodukt nur in geringen Mengen auftrat, konnten wir keine Fraktionierung desselben durchführen. Eine chromatographische Identifizierung der einzelnen, unbekannten Kohlenwasserstoffe war wegen des Fehlens geeigneter Indikatoren von vornherein zum Scheitern verurteilt. Um wenigstens einen Einblick in die Bindungsverhältnisse der Kohlenwasserstoffe zu bekommen, zogen wir die Ultrarotspektroskopie heran. Unter Verwendung grösserer Mengen InAs und AlSb konnten wir in ein bis zwei Tagen die zu diesem Zweck erforderliche Menge von 100 mg Polymerisat herstellen. Eine Verbesserung der Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen konnte weder durch Beimengung von Wasserstoff noch durch eine veränderte Strömungsgeschwindigkeit erzielt werden.

Mit dem Kohlenwasserstoffgemisch wurden einige Vorproben angestellt: Ein wenig des Polymerisats wurde in Chloroform gelöst und mit Aluminiumchlorid (wasserfrei) versetzt. Eine kräftige Rotfärbung zeigte die Anwesenheit von Benzolkernen an. Im UV-Licht einer Quarzlampe zeigte das Polymerisat keine Fluoreszenz, d.h. dass Aromaten mit mehr als 3 zusammenhängenden Benzolkernen nicht vorhanden waren.

Nach längerer Versuchsdauer hatte sich am Kontakt ein schwarzbrauner Körper abgeschieden, den wir nach der Trennung vom Katalysator in einem Reagenzglas erhitzten. Dabei bildete sich im oberen, kälteren Teil des Glases ein gelber, fester Beschlag, der im UV-Licht eine kräftige Fluoreszenz zeigte. Der Rückstand im Glas war nun von rein schwarzer Farbe (Russ). Die Fluoreszenz des Belages weist auf das Vorhandensein höherer, über 350°C sublimierender Aromaten in dem Kohlenstoff-Rückstand hin.

In Fig. XXII sind die charakteristischen Absorptionsbanden unseres Kohlenwasserstoffgemisches im UR-Bereich wiedergegeben. (S. S. 50a.)

Bei einer Probe wurde die Polymerisation am AlSb unter Verwendung von reinem Acetylen vorgenommen (1); in dem folgenden Spektrum wurde ebenfalls reines Acetylen am InAs polymerisiert (2); bei der 3. Probe verwendeten wir ein

Acetylen-Wasserstoff-Gemisch, um die Dehydrierung etwas zurückzudrängen und einen InAs-Kontakt (3). Es zeigt sich, dass alle drei Proben bezüglich ihrer Bindungsverhältnisse vollkommen übereinstimmen.

b) Auswertung der UR-Spektren.

Die Auswertung der UR-Spektren des Kohlenwasserstoffgemisches nahmen wir nach BELLAMY, UR-Spektrum und chemische Konstitution (Lit. 34), vor. Im folgenden wird kurz eine Zuordnung der mit römischen Ziffern bezeichneten Banden vorgenommen:

(I) starke Bande, die auf C-H-Valenzschwingungen zurückzuführen ist. Die Absorptionsmaxima sind in diesem Bereich von 3000 cm^{-1} unabhängig von der Struktur des Molekülrestes, abhängig nur von der Art der Bindungsverhältnisse am C-Atom.
2962 K u. 2872 $\pm$ 10 K sprechen für CH_3-Gruppen
2853 K u. 2926 $\pm$ 10 K sprechen für CH_2-Gruppen

(I') Das Vorhandensein von Doppelbindungen bedingt eine Verschiebung der CH-Valenzschwingungen zu höheren Frequenzen hin. Die Aufspaltung der 3000 K-Bande spricht für das Vorhandensein von -CH=CH-Anordnungen.
3030 K zeigt CH-Valenzschwingungen an doppelt gebundenen C-Atomen an.

(II) Diese Bande ist für uns unwesentlich, da sie durch das Kohlendioxyd der Luft verursacht wird.

(III) Die bei 1680 K liegende Bande ist von veränderlicher Intensität (gibt BELLAMY an) und spricht für -C=C-Valenzschwingungen isolierter olefinischer Doppelbindungen.

(IV) Die bei 1600 K auftretende, starke Absorptionsbande weist auf -C=C-Valenzschwingungen konjugierter Doppelbindungen, als auch auf -C=C-Ringschwingungen im Benzolkern hin.

(V) ist weniger ausgeprägt und den -C=C-Ringschwingungen im Benzolkern zuzuordnen. Als Charakteristikum des Benzolkernes gelten im allgemeinen die, von den Valenzschwingungen der 3 -C=C-Bindungen im Ring herrührenden Banden bei 1500 - 1600 K, im Verein mit den CH-Valenzschwingungen an doppeltgebundenen C-Atomen bei 3030 K (vgl. I').

(VI) Die kräftigen Banden bei 1460 ± 20 K sind auf Deformationsschwingungen der H-Atome zurückzuführen. Ihre Gesamtintensität ist in diesem Gebiet direkt proportional der vorhandenen $-CH_2-$ und $-CH_3$-Gruppen.

(VII) Ebenfalls Deformationsschwingungen von H-Atomen an CH_3-Gruppen, wenn letztere an einem sekundären C-Atom sitzen, treten bei 1370 - 1380 K auf. Ihre Lage soll von der Konstitution des übrigen Molekuls unbeeinflusst sein.

Die zu den kleineren Frequenzen hin folgenden Banden rühren teilweise von Gerüstschwingungen aliphatischer Kohlenwasserstoffe, teils auch von wagging-Schwingungen der H-Atome (Schwingungen der H-Atome senkrecht zur Ringebene) im Benzolkern her. Diese Schwingungsbanden sind jedoch zu wenig scharf um eine Auswertung vornehmen zu können.

Auf Grund des Fehlens von Banden im Bereich von 1700 - 2000 K dürfen wir auf die Abwesenheit von Ringsubstituenten am Benzolkern schliessen. Toluole und Xylole weisen in diesem Bereich zahlreiche Banden auf. Auch die Abwesenheit einer Dreifachbindung können wir mit Sicherheit angeben, da in diesem Falle eine starke CH-Valenzschwingungsbande bei 3300 K und C≡C-Valenzschwingungsbanden bei 2100 und 2250 auftreten musste. Ebenso fehlen die für eine Allen-Bindung massgebenden C=C=C-Valenzschwingungsbanden bei 1060 K und 1950 K.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass es sich bei den am III-V-Halbleiterkontakt erzeugten Polymerisaten zur Hauptsache um aliphatische Kohlenwasserstoffe mit Beimengungen kleinerer Anteile Benzol handelt. Diese aliphatischen Kohlenwasserstoffe besitzen konjugierte und isolierte Doppelbindungen, jedoch keine Dreifachbindungen, und sind teilweise verzweigt.

4. Auswertung und Diskussion der Versuchsergebnisse.

a) Die gescheiterten Hydrierungsversuche.

Eine Hydrierung von Acetylen zu Äthan mit einem Wasserstoffüberschuss wurde zum ersten Mal 1874 von DE WILDE (Lit. 35) beschrieben. Eine solche Hydrierung, wie sie sich an Nickel- und Platinkatalysatoren durchführen lässt, konnten wir nur kurze Zeit erhalten. Dabei wurden die von uns verwendeten Katalysatoren InSb, As und Sb sehr rasch vergiftet. Dass es sich um eine Vergiftung handelt, konnten wir feststellen, indem wir einem Äthylen-Wasserstoff-Gemisch Acetylen beimengten und dabei beobachten konnten, dass die Äthylenhydrierung am InSb-Kontakt sehr schnell zum Erliegen kam.

b) Die Acetylenpolymerisation am InAs- und AlSb-Katalysator.

Schon sehr frühzeitig, im Jahre 1858, fand BERTHELOT (Lit. 36), dass Acetylen beim Durchleiten durch glühende Röhren Benzol liefert. 1923 versuchte ZELINSKI (Lit. 37) an einem aus aktivierter Holzkohle bestehendem Kontakt eine regelrechte Benzolsynthese aus Acetylen.

BONE u. COWARD (Lit. 38) beschrieben, dass beim Erhitzen von Acetylen ohne Katalysator Polymerisation und Zerfall in die Elemente, teilweise verbunden mit einer Hydrierung der Zerfallsprodukte, meist nebeneinander herlaufen. Bei 600 - 700 °C liegt nach den Autoren das Optimum der Polymerisation, über 800 °C entstehen hauptsächlich Kohlenstoff und Wasserstoff, neben etwas Methan. Erwähnenswert sei noch die Beobachtung von SABATIER u. SENDERENS (Lit. 39), dass an einem durch Reduktion mit Wasserstoff hergestellten Nickelkatalysator Acetylen über 180 °C unter Bildung von flüssigen Produkten, Wasserstoff, Äthan und Äthylen zerfällt, während das Metall sich unter Volumenvermehrung in eine schwärzliche, kohleartige Masse verwandelt (letzteres konnten wir an unseren InAs- und AlSb-Kontakten ebenfalls feststellen).

Es wäre jedoch müssig, die Aufzählung von Literatur über die Acetylenpolymerisation fortzusetzen, da in allen diesen Fällen Metalle mit d-Lücken, die zugleich als Hydrierungskatalysatoren dienen, zur Verwendung kamen. Eine Ausnahme bildet lediglich die ZELINSKIsche Benzolsynthese (Lit. 37), bei der jedoch keine Aliphaten auftraten. Die von uns verwendeten III-V-Halbleiter dürfen bezüglich ihrer Bindungsverhältnisse (vgl. BII) keinesfalls mit Nebengruppenelementen (Metalle mit d-Lücken) verglichen werden.

Wir fanden, dass die Acetylenpolymerisation an InAs und AlSb stets von einem Zerfall des Acetylens in Kohlenstoff und Wasserstoff begleitet ist. InSb, GaAs, As und Sb zeigen dagegen weder eine polymerisierende, noch eine dehydrierende Wirkung. Bei Verwendung von Al lässt sich zwar über 360 °C ein Acetylenzerfall feststellen, doch treten dabei keinerlei feste oder flüssige Polymerisationsprodukte auf.

In Fig. XXI, Seite 50 wurde log Dehydrierungsgeschwindigkeit des Acetylens an InAs und AlSb gegen 1/T aufgetragen und die Aktivierungsenergie der Reaktion entnommen. Dabei erhielten wir an InAs und AlSb, unabhängig von einer Dotierung der Halbleiter, eine übereinstimmende Aktivierungsenergie von 57.1 Kcal/Mol. Letztere hatte auch dieselbe Grösse, wenn an Stelle von reinem Acetylen ein Acetylen-Wasserstoff-Gemisch zur Verwendung kam. Da uns Literatur über eine Kinetik des Acetylenzerfalls nicht bekannt ist, müssen wir uns auf die Annahme stützen, dass es sich hier um eine Radikalkettenreaktion mit einer

komplizierten Ordnung handelt und unsere gemessene Aktivierungsenergie somit eine scheinbare ist. Wir können jedoch aussagen, dass es sich auf Grund der an AlSb und InAs übereinstimmenden Aktivierungsenergie der Acetylenzerfallsreaktion in beiden Fällen um denselben Mechanismus handelt. Unbeantwortet allerdings müssen wir die Frage lassen, ob die Dehydrierung tatsächlich an der Katalysatoroberfläche stattfindet oder vielleicht auf derselben nur anfänglich ein Zerfall des Acetylens stattfindet und im weiteren Verlauf der Reaktion abgeschiedener Kohlenstoff oder Kohlenstoffradikale den Zerfall katalysieren. Hiermit wäre eine Erklärung für die Übereinstimmung der Aktivierungsenergien des Acetylenzerfalls an InAs und AlSb und ihre Unabhängigkeit von der Dotierung der beiden III-V-Halbleiter möglich.

Das stäbchenförmige Acetylenmolekül besitzt in der Mitte zwischen den beiden C-Atomen überschüssige, negative Ladung; an den beiden Enden ist es positiv geladen. Das Acetylen müsste folglich auf Grund seines elektrophilen Charakters von nucleophilen n-Leitern bevorzugt adsorbiert werden. Bei unseren Messungen konnten wir jedoch keine derartige Feststellung (die Aktivierungsenergie war bei uns von einer Dotierung der Halbleiter unabhängig!) machen.

Beim Aluminium, das keine polymerisierenden Eigenschaften besitzt, ermittelten wir für den Acetylenzerfall eine wesentlich niedrigere Aktivierungsenergie von 27.4 Kcal/Mol.

Bei der Geschwindigkeitskonstanten k der Acetylenzerfallsreaktion, bezogen jeweils auf die gleiche Gewichtsmenge Katalysator, konnten wir eine Abnahme vom InAs über AlSb zum Al hin beobachten.

Die Polymerisationsreaktion wird, da für den Zerfall des Acetylens, bei dem neben Wasserstoff auch Methan, Äthan und Äthylen entstehen kann, ein Radikalkettenmechanismus wahrscheinlich ist, durch intermediär auftretende Radikale ausgelöst und kann infolgedessen als Nebenreaktion angesehen werden. Versuche, durch Beimengung von Acetylen Äthylen zur Polymerisation an AlSb und InAs anzuregen, schlugen fehl, sei es nun, dass die Lebensdauer der Radikale zu kurz ist oder aber deren Energie zur Bildung eines Äthylenradikals nicht ausreicht.

Die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgemisches ist unabhängig vom Katalysator (InAs oder AlSb) und zeigt auch keine Unterschiede, wenn bei der Herstellung an Stelle reinen Acetylens ein Acetylen-Wasserstoff-Gemisch verwendet wurde.

Wir konnten dies aus der übereinstimmenden Lage der UR-Banden und deren Intensitäten, welche für jede der drei Proben eine gleiche prozentuale Verteilung von Bindungsanteilen und Atomgruppierungen annehmen lassen, folgern.

Die Kohlenwasserstoffgemische enthielten auch Benzol (Aromatenprobe mit Aluminiumchlorid und Chloroform fiel positiv aus); aus dem am Katalysator zurückbleibenden, kohlenstoffreichen und schwarzbraun gefärbten Körper sublimierte beim Erhitzen eine gelbliche Substanz heraus, die aus höher kondensierten Ringsystemen bestehen dürfte. Man könnte sich vorstellen, dass der Acetylenzerfall an den von uns verwendeten Kontakten über immer höher kondensierte Benzolkernsysteme zum Kohlenstoff hin verläuft. Daneben entstehende, kleine Mengen Benzol destillierten mit dem aliphatischen Kohlenwasserstoffgemisch ab. Der bei der Dehydrierungsreaktion auftretende Wasserstoff ist sicher atomar und kann mit die Polymerisation des Acetylens, bei der dann die aliphatischen Kohlenwasserstoffe entstehen, auslösen.

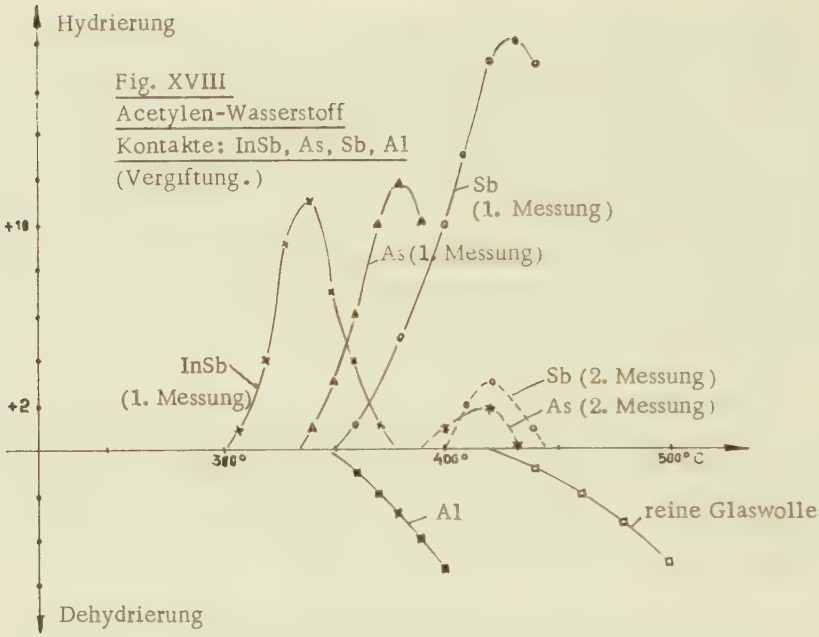
Zusammenfassend ist festzustellen, dass eine Polymerisation des Acetylens im Verein mit einer Dehydrierung nur an InAs und AlSb möglich ist. InSb, GaAs, Antimon und Arsen erwiesen sich als vollkommen unwirksam. Am Aluminium zeigte sich zwar eine Dehydrierung, doch keine Polymerisation. Das gleiche gilt für den, erst über 430 °C langsam einsetzenden Acetylenzerfall an reiner Glaswolle.

IV. Kohlenoxydhydrierung zu Methan an III-V-Halbleitern

Nach der, in den Abschnitten DI), DII) und DIII) untersuchten Hydrierung von C=C-Doppelbindungen und C≡C-Dreifachbindungen an III-V-Halbleitern, interessierte uns die katalytische Wirksamkeit letzterer in Bezug auf die Hydrierung einer stärker polaren Mehrfachbindung. Wir wählten dazu Kohlenoxyd und hydrierten es zum Methan.

1. Darstellung und Reinigung der verwendeten Gase.

Das Kohlenoxyd wurde nach KLEMENC (Lit. 21) durch Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure zu Natriumformiat, das sich in einem Rundkolben befand, dargestellt. Das auf diese Weise dargestellte Gas soll sehr rein sein (enthält vor allem keine Kohlenwasserstoffe und kein Eisenpentacarbonyl) und wurde deshalb keiner weiteren Reinigung unterzogen. Im Vorratsgasometer wurde 1 Teil Kohlenoxyd mit 2 Teilen Wasserstoff, der als Elektrolytwasserstoff einer Bombe entnommen worden war, gemischt. Vor dem Eintritt in die Versuchsapparatur wurde das Gasgemisch durch eine mit 50proz., wässriger Kalilauge gefüllte Waschflasche geleitet, um beigemengtes Kohlendioxyd zu entfernen. Eine weitere Glasfritten-Waschflasche, mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt, und ein mit festem Kaliumhydroxyd beschickter Trockenturm sorgten für die Beseitigung von Wasserdampf.



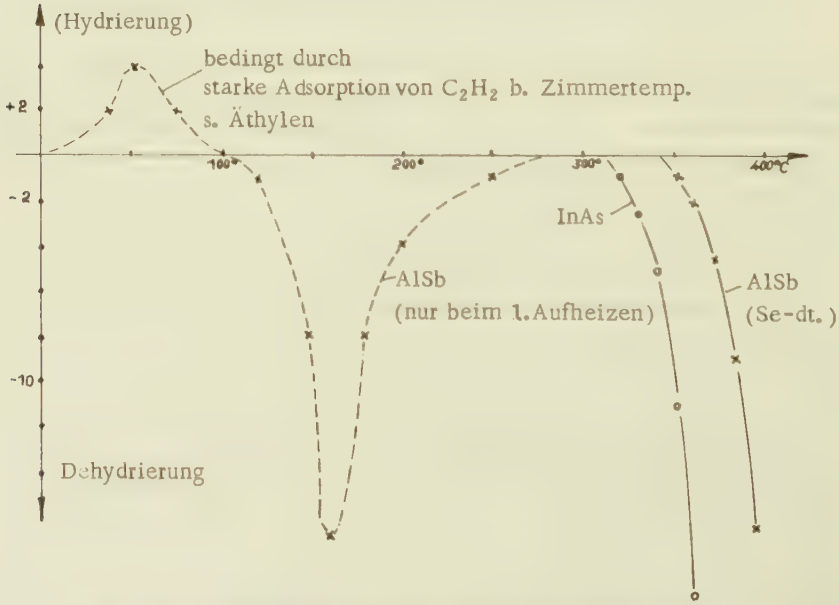
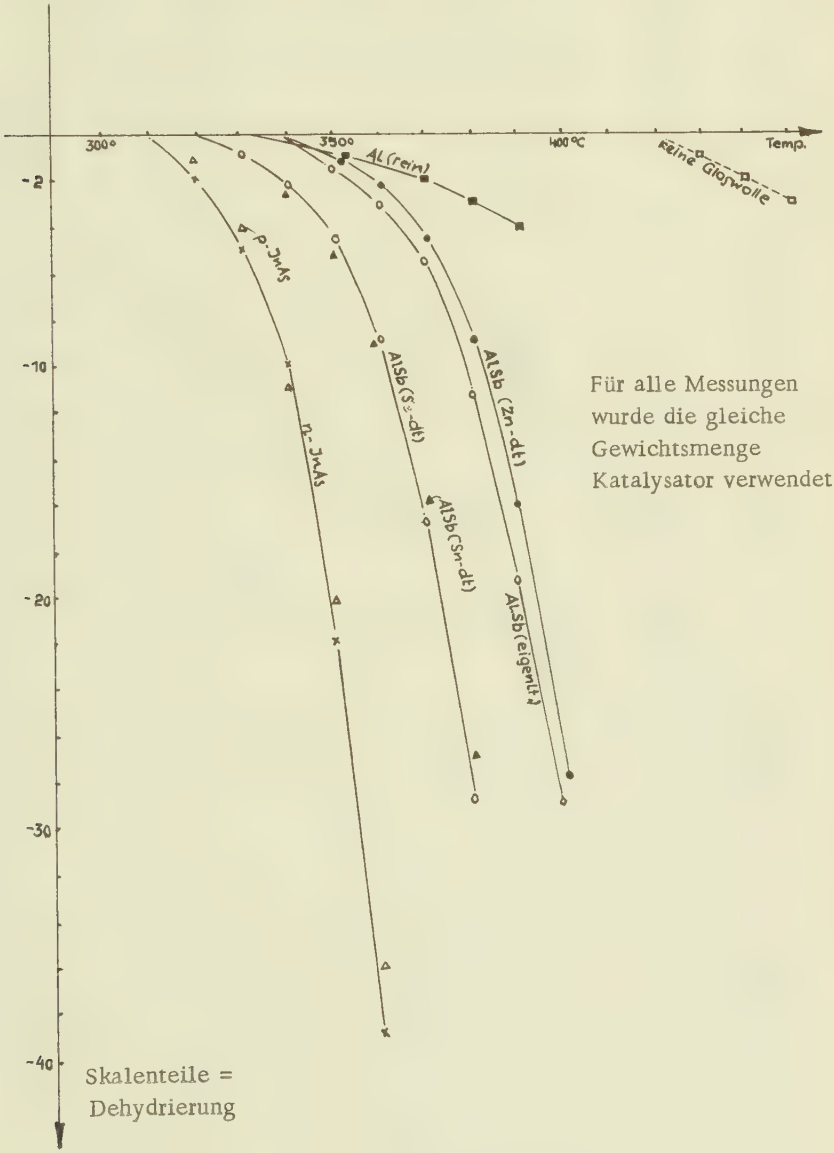


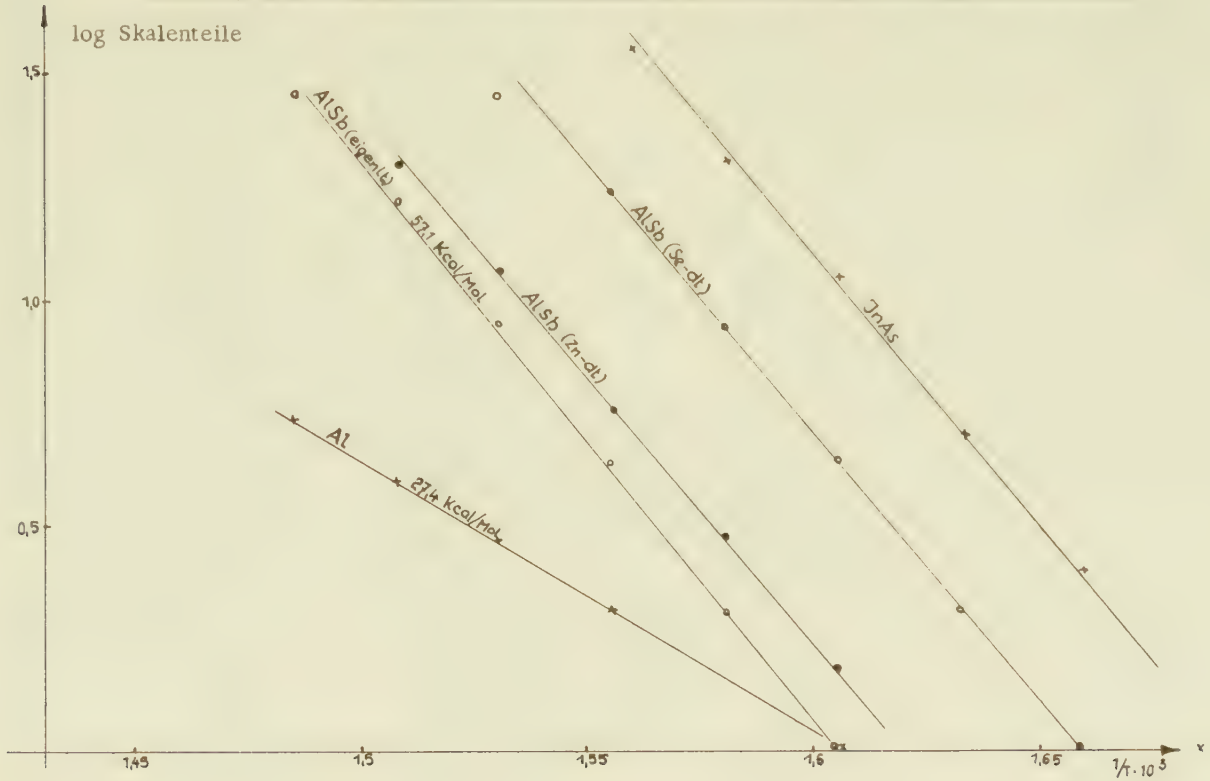
Fig. XIX Acetylen-Wasserstoff Kontakte: AlSb, InAs

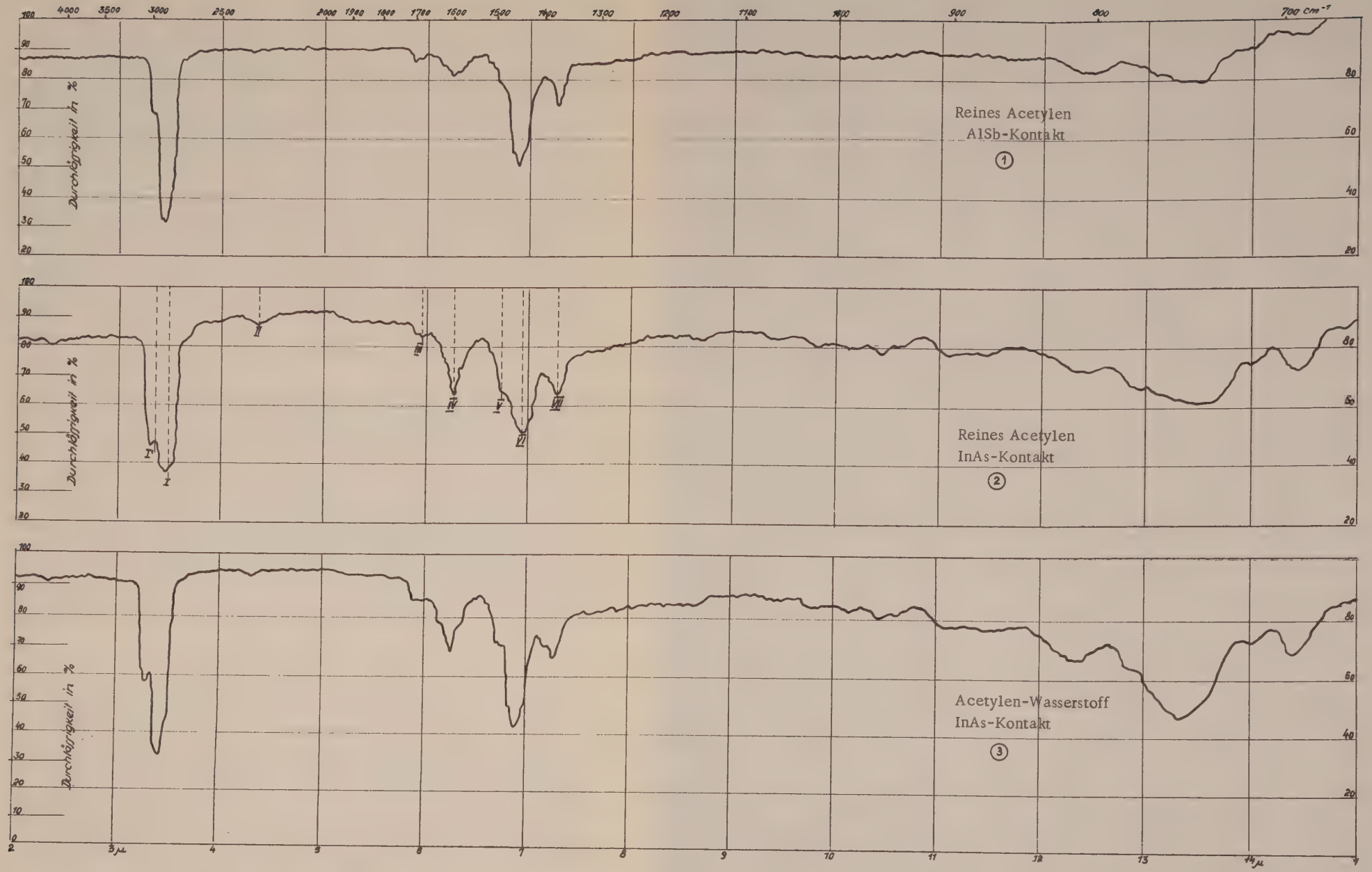
Fig. XX Zerfall von reinem Acetylen an AlSb-, InAs- und Al-Kontakten



Für alle Messungen wurde die gleiche Gewichtsmenge Katalysator verwendet

Fig. XXI Aktivierungsgeraden fur den Zerfall von reinem Acetylen an InAs, AlSb u. Al.




4000
3500
3000
2500
2000
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700 cm⁻¹
Durchlässigkeit in %
Reines Acetylen
AlSb-Kontakt
①
Reines Acetylen
InAs-Kontakt
②
I
II
III
IV
V
VI
VII
Acetylen-Wasserstoff
InAs-Kontakt
③
2
3 µ
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14 µ

2. Durchführung der Messungen.

Die entsprechenden III-V-Halbleiter wurden, in einer Achatreibschale fein gepulvert, auf Glaswolle als Träger in das Reaktionsrohr gebracht. Daraufhin wurde das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 20 ccm/min über den Katalysator geschickt, bis alle Luft aus der Apparatur verdrängt worden war. In diesem Falle veränderte sich die Lichtzeigerstellung des Galvanometers nicht mehr, da die Wärmeleitfähigkeit in beiden Zellen gleich war. Anschliessend wurde die Heizung eingeschaltet und bei allen Versuchen der gleiche konstante Heizstrom von 0.8 A bei 110 V verwendet, so dass alle Katalysatoren in derselben Zeit, ausgehend von Zimmertemperatur, den Temperaturendwert erreichten. Die jeweilige Reaktionsgeschwindigkeit, als Skalenteile am Galvanometer abgelesen, wurde als Ordinate gegen die Temperatur als Abszisse in den einzelnen Diagrammen aufgetragen. Bei einem Blindversuch mit reiner Glaswolle wurde bis 500°C keinerlei katalytischer Effekt beobachtet.

a) InSb als Katalysator

Fig. XXIII, Seite 59 zeigt die Kohlenoxydhydrierung zu Methan an p-InSb W37 und an n-InSb M 8 (Hersteller: SIEMENS). In Fig. XXVII, Seite 61 sind die entsprechenden scheinbaren Aktivierungsenergien wiedergegeben.

a_1) Nachweis, dass bei der Kohlenoxydhydrierung an InSb nur Methan entsteht.

Die Hydrierung zeigt sich in einer Abnahme der Wärmeleitfähigkeit des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches in Zelle II gegenüber Zelle I. Wir konnten auf Grund dieser Tatsache jedoch lediglich behaupten, dass der relative Wasserstoffanteil des Gasgemisches sich verringert hatte. Bei einer Reduktion am Nickelkontakt bildet sich unter normalem Druck ausschliesslich Methan nach folgender Gleichung:

$$CO + 3\,H_2 = CH_4 + H_2O$$

In unserem Fall der Kohlenoxydhydrierung an III-V-Halbleitern mussten wir erst den Beweis erbringen, dass nur Methan entsteht.

Zu diesem Zweck befreiten wir das die zweite Wärmeleitfähigkeitszelle verlassende Gasgemisch in einem mit festem Kaliumhydroxyd gefüllten Rohr von mitgeführtem Wasserdampf und leiteten es durch eine Falle, die in schmelzendes Methylenchlorid (-97°C) eintauchte. Nach einer Versuchsdauer von 90 Minuten konnte in der Falle kein Kondensat festgestellt werden. Wir schlossen hieraus, dass, ausser Methan, bei der Kohlenoxydhydrierung an InSb keine höheren Alkane oder Olefine auftreten.

a$_2$) Nachweis einer Methan-Hemmung bei der Kohlenoxydhydrierung an InSb.

Für die unter 3a) dieses Abschnittes Seite 53 dargelegte Kinetik der Kohlenoxydhydrierung schien es uns wichtig, zu erfahren, ob bei dieser Reaktion an InSb eine Methanhemmung auftritt.

Wir bedienten uns zu diesem Zwecke zweier Gasometer; der eine enthielt ein Gasgemisch von 1 Tl. CO, 2 Tle. H_2 und 1 Tl. Argon, der andere Gasometer enthielt an Stelle von Argon 1 Tl. Methan [+]. Die beiden Gasometer waren mit einem 3-Wegstück an die Apparatur angeschlossen. Nachdem das Reaktionsrohr mit InSb beschickt worden war, liessen wir das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Argon-Gemisch mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 20 ccm/min über den Kontakt streichen und stellten verschiedene Temperaturwerte am elektrischen Ofen ein. War bei der eingestellten Temperatur der Galvanometerausschlag einige Zeit konstant geblieben, notierten wir die Skalenteile als Mass für die Hydrierungsgeschwindigkeit und schalteten schliesslich auf das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Methan-Gemisch um. Nach ca 20 Minuten wurde der nun wieder konstante Galvanometerausschlag abgelesen und diese Prozedur noch einige Male bei verschiedenen Temperaturen wiederholt. Das Ergebnis ist in Fig. XXIV, Seite 59 niedergelegt. Es lässt sich durchwegs eine Verlangsamung der Hydrierungsgeschwindigkeit bei Anwesenheit von Methan feststellen.

b) InAs als Katalysator (vgl. Fig. XXV, Seite 60).

Die Hydrierungskurven an p-InAs 249 F und n-InAs 693 F (Hersteller: SIEMENS) zeigten im Gegensatz zu InSb bei 360°C bzw. 380°C einen Knick, nach welchem p- und n-Leiter eine zwar wesentlich höhere, doch in ihrem Absolutwert übereinstimmende Aktivierungsenergie aufwiesen. Die Messungen waren am selben Katalysator öfters reproduzierbar, doch stimmten die Abkühlungskurven mit den Aufheizkurven nicht überein.

[+] Die Methandarstellung erfolgte nach BONE u. WEELER (Lit. 40) aus Methyljodid mit einem Al-Hg-Metallpaar. Dazu liessen wir auf mit Sublimat aktivierte Al-Blechstücke Methyljodid tropfen, das vorher in Methanol gelöst worden war. Das so dargestellte Methan wurde zur Reinigung durch Waschflaschen, die mit Natriummethylat und konzentrierter Schwefelsäure gefüllt waren, gepresst.

c) AlSb als Katalysator (vgl. Fig. XXVI, Seite 60).

AlSb zeigte anfangs keinerlei Aktivität in Bezug auf eine Kohlenoxydhydrierung. Erst nach einigem Erhitzen auf 350 - 400°C in dem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch liess sich am AlSb eine Hydrierung nachweisen. Die gemessenen Werte für die Hydrierungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur veränderten sich ständig,um schliesslich nach ca 6 Stunden einen konstanten Endwert anzunehmen (vgl. Fig. XXVI). Das AlSb zeigte nach der Reaktion eine hellgraue Farbe im Gegensatz zu dem Schwarzgrau eines feinpulverisierten AlSb.

d) Die Halbleiterkomponenten Arsen, Antimon und Aluminium als Katalysatoren (vgl. Fig. XXVI, Seite 60).

Arsen und Antimon erwiesen sich bei der Kohlenoxydhydrierung als katalytisch wirksam. Die Messungen konnten am selben Katalysator öfters mit übereinstimmenden Werten wiederholt werden. Aluminium erwies sich bei dieser Reaktion als vollkommen unwirksam.

3. Auswertung und Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Kohlenoxydhydrierung zu Methan an Nickelkatalysatoren wurde von SABATIER u. SENDERENS (Lit. 41, 42, 43) zum ersten Mal beschrieben. STORCH (Lit. 44) beschreibt eine, mit sehr guter Ausbeute verlaufende Methansynthese bei 1 Atmosphäre Druck, in einem Temperaturbereich von 250 - 500°C. Als Katalysator wird ein mit ThO_2 und MgO aktivierter Nickelkontakt verwendet. Bei dem Druck von 1 at entsteht hierbei ausschliesslich Methan; erst bei höheren Drucken können mehratomige Paraffine und Olefine entstehen.

a) Kinetik und Mechanismus der Kohlenoxydhydrierung.

STORCH (Lit. 44) gibt in seinem Buch für die Hydrierungsgeschwindigkeit von Kohlenoxyd zu Methan an einem Co-Ni-Katalysator folgende Bedingungen an:

(1) Die Geschwindigkeit nimmt mit dem Gesamtdruck bei tiefen Drucken zu. Sie wird jedoch relativ unabhängig vom Gesamtdruck bei Atmosphärendruck und darüber.

(2) Die Geschwindigkeit ist relativ unabhängig von den Partialdrucken der Komponenten.

(3) Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit der Temperatur zu.

Die starke Temperaturabhängigkeit der Synthese spricht gegen eine Diffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Partialdrucken der Komponenten Wasserstoff und Kohlenoxyd lässt vermuten, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Desorption des Kohlenwasserstoffs (Methan) von der Katalysatoroberfläche ist.

Da uns die von ANDERSON u. LECKY (Lit. 45) unter Zuhilfenahme der Geschwindigkeitsgleichungen von HOUGEN u. WATSON (Lit. 46) aufgestellte Kinetik nicht befriedigend erschien, formulierten wir die Kinetik der Kohlenoxydhydrierung folgendermassen:

Schema der Hydrierungsreaktion:

$$\underset{(CO)}{A} + \underset{(H_2)}{B} = \underset{(CH_4)}{R}$$

Für die Adsorption von A und B an der Katalysatoroberfläche ergibt sich:

$$\sigma_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B + b_R p_R} \approx \frac{b_A p_A}{b_R p_R} \quad (I)$$

$$\sigma_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B + b_R p_R} \approx \frac{b_B p_B}{b_R p_R} \quad (II)$$

An der Katalysatoroberfläche stehen σ_A, σ_B und σ_R im Gleichgewicht:

$$K = \frac{\sigma_R}{\sigma_A \cdot \sigma_B} \quad (III)$$

(I) und (II) eingesetzt in (III) ergeben für σ_R:

$$\sigma_R = K \cdot \sigma_A \cdot \sigma_B = K \cdot \frac{b_A \cdot b_B \cdot p_A \cdot p_B}{b_R^2 \cdot p_R^2} \quad (IV)$$

Für die Geschwindigkeit der Methanbildung gilt:

$$\frac{d(p_R)}{dt} = k \cdot \sigma_R = k \cdot K \frac{b_A \cdot b_B \cdot p_A \cdot p_B}{b_R^2 \cdot p_R^2} \quad (V)$$

Aus (V) ist ersichtlich, dass die Reaktion durch Methan – der Partialdruck desselben ist als quadratisches Glied im Nenner – gehemmt wird.

Für die scheinbare Aktivierungsenergie q_s ergibt sich folgender Ausdruck:

$$q_s = q_w + Q - \lambda_A - \lambda_B + 2\lambda_R$$

Erläuterung der Buchstabenbezeichnungen:

σ_X = Konzentration der adsorbierten Moleküle X/Volumen oder Masse des Katalysators
p_X = Partialdruck der Komponente X
b_X = Adsorptionsgleichgewichtskonstante für die Komponente X
K = Gleichgewichtskonstante der Gesamtreaktion
k = Geschwindigkeitskonstante der Desorption von R
q_w = wahre Aktivierungsenergie, entspricht in unserem Fall der Adsorptionswärme (λ_R) von Methan.
Q = Wärmetönung der Gesamtreaktion
λ_X = Adsorptionswärme der Komponente X.

Da ein Nickel-Kobalt-Katalysator eine vollkommen andere elektronische Struktur aufweist als die von uns verwendeten III-V-Halbleiter, konnten wir die oben abgeleitete Kinetik nicht ohne weiteres auf unseren Fall übertragen. Sollte jedoch auch bei unseren Messungen die Desorption von Methan geschwindigkeitsbestimmend sein, so müsste sich dies in einer Hemmung der Hydrierungsreaktion durch Methan zeigen. Wir führten zu diesem Zweck den unter $2a_2$) dieses Abschnittes beschriebenen Versuch durch, wobei wir eine Hemmung feststellen konnten. Es dürfte somit auch für die Kohlenoxydhydrierung an III-V-Halbleitern die Desorption von Methan als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt gelten.

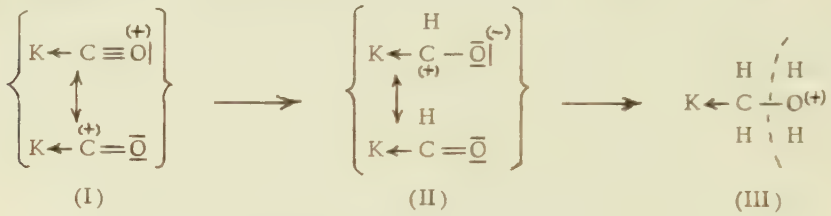
Im folgenden wird versucht, einen Mechanismus der Kohlenoxydhydrierung zum Methan aufzustellen.

Nach PAULING (Lit. 17) ist die Kohlenoxydmolekel durch eine Mesomerie folgender Grenzstrukturen stabilisiert:

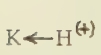
$$|\overset{(-)}{C}\equiv\overset{(+)}{O}| \longleftrightarrow |C=\underline{\overline{O}} \longleftrightarrow |\overset{(+)}{C}-\underline{\overline{O}}|^{(-)}$$

Der erste Schritt einer heterogenen Katalyse ist stets die Adsorption des Substrats am Katalysator. Dabei ist für die Adsorption von Kohlenoxyd und Wasser-

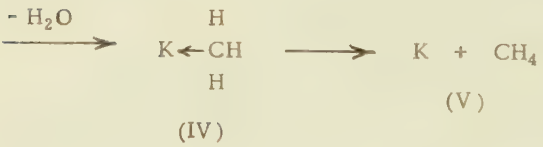
stoff der Typ einer Donatorreaktion anzunehmen, wie dies in (I) und (I') zum Ausdruck kommt. Die Kohlenoxydmolekel kann im adsorbierten Zustand (I) ihre Mesomeriestabilisierung teilweise beibehalten. Die Hydrierung verläuft nun über verschiedene hypothetische Zwischenstufen unter Wasserabspaltung (III) zum Methan.



(I) (II) (III)



(I')



(IV) (V)

Die hier wiedergegebenen Strukturen sind als Grenzstrukturen zu betrachten, denn die Bindung Katalysator-Substrat ist im allgemeinen weitgehend homöopolar, wie BROEDER, VAN REIJEN, SACHTLER u. SCHUIT (Lit. 47) aus der Änderung der Austrittsarbeit, des Widerstandes und des magnetischen Momentes am Katalysator schliessen konnten.

Der letzte Schritt bei einer Heterogenkatalyse ist die Desorption der gebildeten Reaktionsprodukte von der Katalysatoroberfläche. Bei der Kohlenoxydhydrierung ist, wie wir schon erwähnten, die Desorption von Methan geschwindigkeitsbestimmend. Methan und Wasser sind jedoch stärker elektronegativ als Kohlenoxyd und Wasserstoff; ein p-Leiter wird also die Substrate Methan und Wasser infolge seiner Defektelektronen stärker zurückhalten als ein n-Leiter. Aus diesem Grund muss die Kohlenoxydhydrierung am p-Leiter erschwert sein, was in einer erhöhten Aktivierungsenergie zum Ausdruck kommt.

b) Diskussion der Messergebnisse:

In Fig. XXVII, Seite 61 wurde der Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit der Kohlenoxydhydrierung (Skalenteile) als Ordinate gegen die reziproke, absolute Temperatur als Abszisse aufgetragen.

Dabei konnten wir in Übereinstimmung mit den oben aus der Theorie gezogenen Folgerungen an n-Leitern eine niedrigere Aktivierungsenergie als an p-Leitern feststellen.

Zusammenstellung der an InSb und InAs gemessenen, scheinbaren Aktivierungsenergien der Kohlenoxydhydrierung:

	q_s	Differenz zwischen n- und p-Typ
n-InSb M 8	31 Kcal/Mol	17 Kcal/Mol
p-InSb W 37	48 Kcal/Mol	
n-InAs 693 F	7.3 Kcal/Mol	4 Kcal/Mol
p-InAs 249 F	11.4 Kcal/Mol	

Die Aktivierungsgeraden von InAs besitzen bei 360°C, bzw. 380°C einen Knick, um danach wesentlich steiler zu verlaufen (Fig. XXVII, Seite 61). Dieser steilere Teil der Aktivierungsgeraden liefert für p- und n-Leiter dieselbe Aktivierungsenergie von 63 Kcal/Mol. Die Hydrierung verläuft hier wahrscheinlich nach einem anderen Mechanismus; die Übereinstimmung der Aktivierungsenergien dürfte darauf zurückzuführen sein, dass bei diesen Temperaturen InAs vom p- und n-Typ bereits eigenleitend wird.

Wie bereits im Versuchsteil unter 2c) beschrieben, hydriert AlSb erst nach längerem Erhitzen in dem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch. Dabei wird sicher die Oberfläche des AlSb angegriffen, so dass das Antimon seine hydrierenden Eigenschaften entfalten kann. Bei der auf diese Weise langsam in Gang gekommenen Reaktion entsteht Wasserdampf, der bei den hohen Temperaturen sofort mit dem bei Zimmertemperatur schon wasserempfindlichen AlSb reagiert und unter Bildung von Aluminiumoxyd immer mehr Antimon freisetzt. Dies äussert sich bei unseren Versuchen darin, dass die „hydrierenden Eigenschaften des AlSb" während der Reaktion mit fortschreitender Zeit zunehmen, um schliesslich einen konstanten Endwert zu erreichen. Die an einem lange genug erhitzten AlSb-Katalysator ermittelte Aktivierungsenergie der Kohlenoxydhydrierung war mit 29.3 Kcal/Mol kleiner als die an reinem Antimon (34.3 Kcal/Mol), was bedeuten könnte, dass es sich hier um einen „mit Al_2O_3 aktivierten Sb-Kontakt" handelt (vgl. die vielfach bei der Kohlenoxydhydrierung verwendeten „ThO_2-MgO-aktivierten Ni-Kontakte").

In Fig. XXVII, Seite 61 wurden ausserdem die Aktivierungsgeraden der Kohlenoxydhydrierung an Antimon und Arsen eingezeichnet. Dabei ergaben sich an

Sb 34.3 Kcal/Mol

und an As 24.3 Kcal/Mol

als scheinbare Aktivierungsenergie der Kohlenoxydhydrierung.

Zum Schluss sei vergleichsweise die von ANDERSON, SELIGMAN u. O NEILL (Lit. 48) für die Kohlenoxydhydrierung an einem Co-ThO_2-MgO-Kieselgur-Katalysator gemessene Aktivierungsenergie von 25 Kcal/Mol erwähnt.

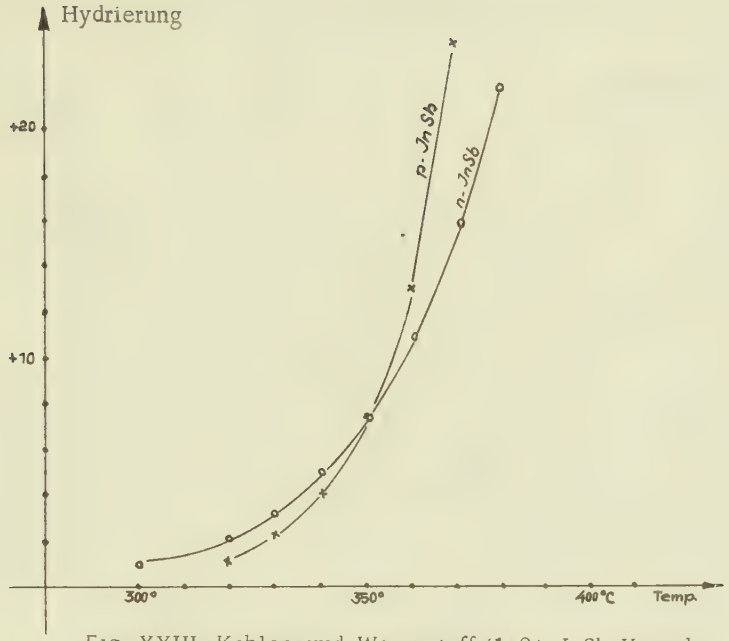


Fig. XXIII Kohlenoxyd-Wasserstoff (1:2). InSb-Kontakt

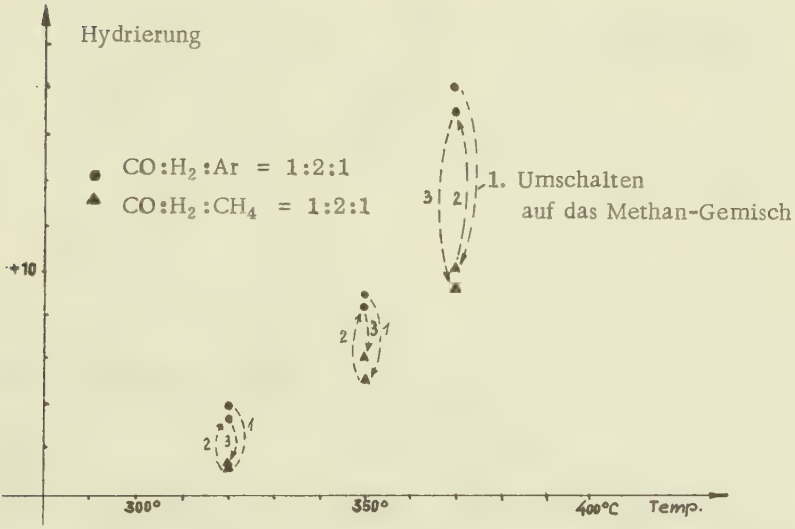
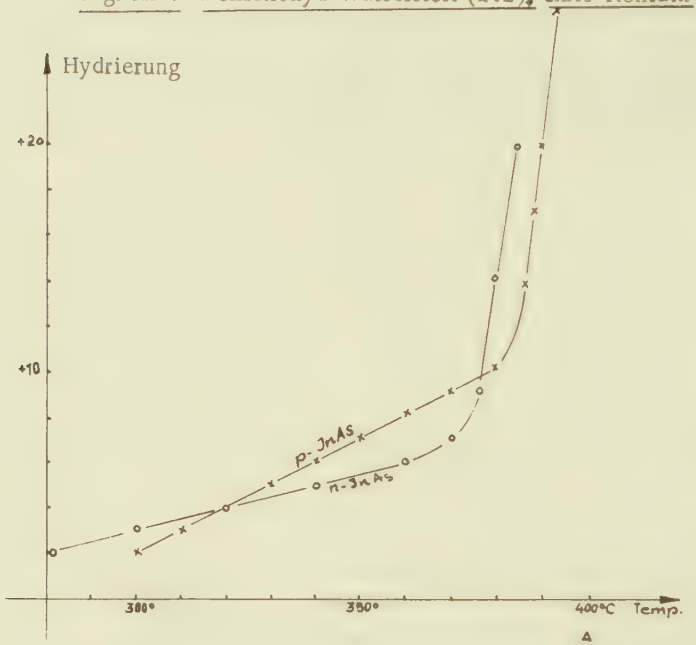


Fig. XXIV CH_4-Hemmung der CO-Hydrierung ($CO:H_2 = 1:2$). InSb-Kontakt

Fig. XXV Kohlenoxyd-Wasserstoff (1:2), InAs-Kontakt



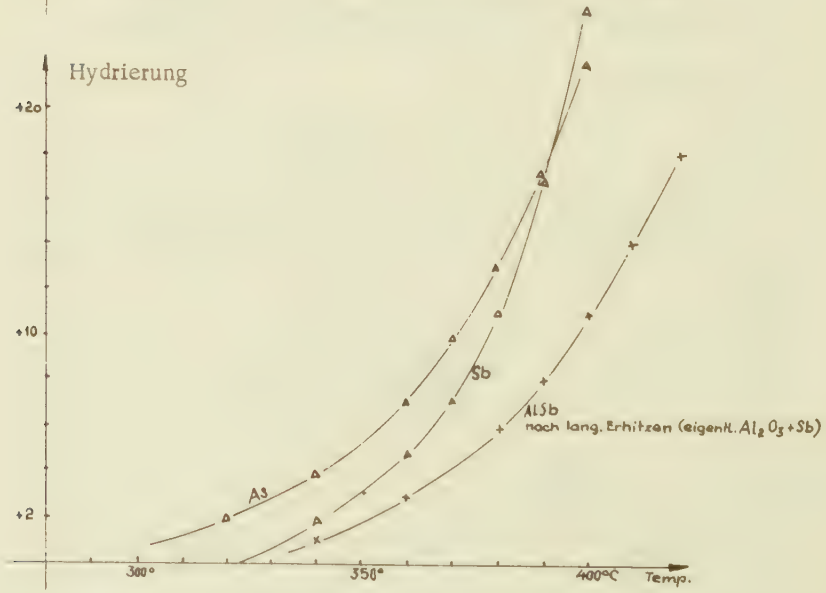
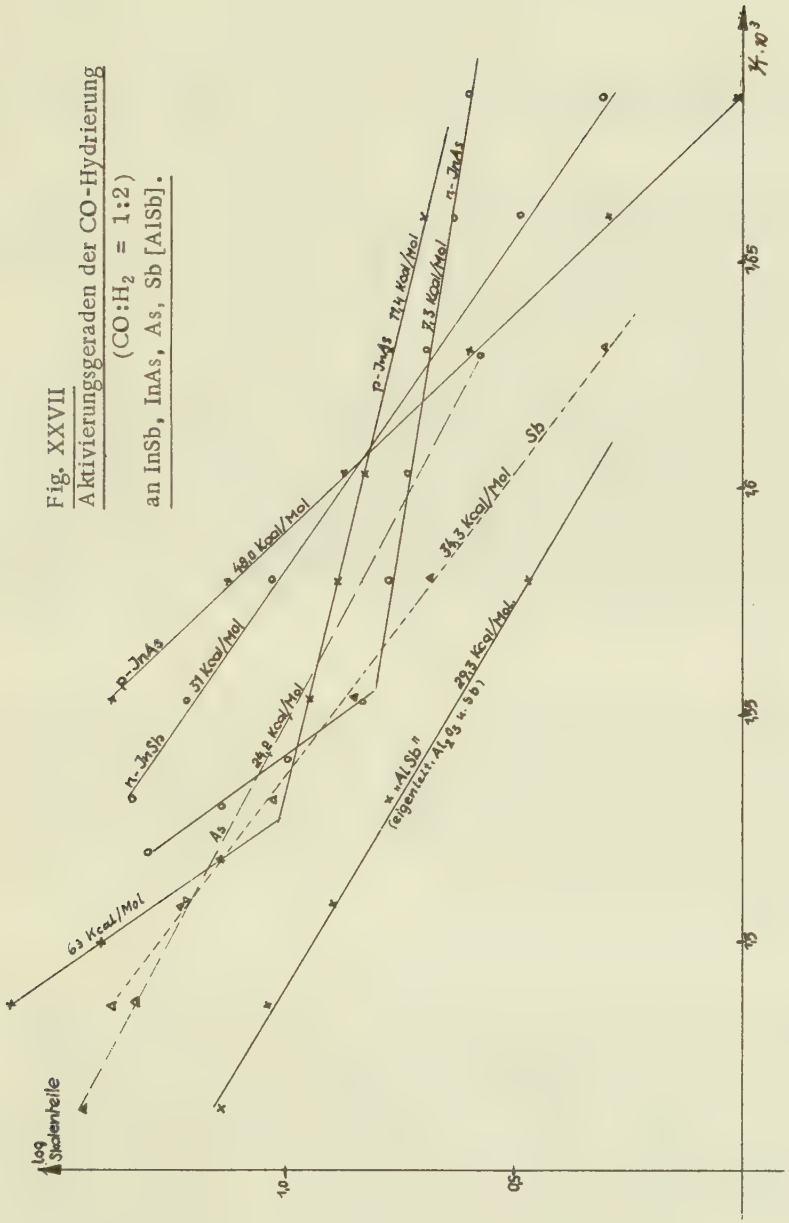


Fig. XXVI Kohlenoxyd-Wasserstoff (1:2). As, Sb [AlSb] -Kontakt

Fig. XXVII
Aktivierungsgeraden der CO-Hydrierung
($CO:H_2$ = 1:2)
an InSb, InAs, As, Sb [AlSb].



E) Zusammenfassung

In vorliegender Arbeit wurde an vier verschiedenen Hydrierungsreaktionen eine Katalyse durch III-V-Halbleiter untersucht.

I.

Bei der Äthylenhydrierung, die als Donatorreaktion zu betrachten ist, fanden wir in Übereinstimmung mit der von KRAWCZYNSKI am hiesigen Institut durchgeführten Arbeit eine bevorzugte Katalyse durch p-InSb und p-InAs. Die Aktivierungsenergie der Äthylenhydrierung lag an p-Leitern jeweils tiefer als an den entsprechenden n-Leitern. An AlSb konnten wir erst ab 400 °C eine Hydrierung beobachten, die jedoch auf Grund einer bei dieser Temperatur möglichen Eigendiffusion, dem Antimon zuzuschreiben ist. Das AlSb nimmt unter den übrigen, von uns betrachteten III-V-Halbleitern eine Sonderstellung ein. Das an diesem Katalysator stark adsorbierte Äthylen zerfiel bei 180 - 260 °C in Kohlenstoff und Wasserstoff, wobei das AlSb sehr schnell desaktiviert wurde. Eine Polymerisation des Äthylens konnte dabei nicht festgestellt werden. Ferner wurden hydrierende Eigenschaften bei den Halbleiterkomponenten Arsen und Antimon beobachtet, nicht dagegen bei Aluminium.

II.

Als Homologes des Äthylens wurde Propylen untersucht. Dabei erhielten wir wiederum eine niedrigere Aktivierungsenergie für die Propylenhydrierung an p-InSb und p-InAs als an den entsprechenden n-Leitern (Donatorreaktion !). An AlSb-Kontakten ergab sich, in gleicher Weise wie beim Äthylen, ein Zerfall des Propylens in Kohlenstoff, Wasserstoff und Methan. Methan allerdings entstand bei Äthylenzerfall nicht.

III.

Eine Acetylenhydrierung an III-V-Halbleitern gelang nicht. InSb, wie auch Arsen und Antimon hydrierten kurzzeitig, wurden aber bald gänzlich vergiftet. Dagegen konnten wir mit AlSb und InAs eine Polymerisation des Acetylens erzielen. Hierbei entstanden hauptsächlich flüssige, aliphatische Kohlenwasserstoffe mit konjugierten und isolierten olefinischen Doppelbindungen neben kleineren Mengen Benzol. Dreifachbindungen konnten in den Kohlenwasserstoffgemischen nicht nachgewiesen werden. Parallel mit dieser Polymerisation lief jedoch stets eine Zerfallsreaktion des Acetylens unter Kohlenstoffabscheidung. Sowohl die Polymerisations- als auch die Zerfallsreaktion konnten nur an InAs und

AlSb, nicht dagegen an InSb, GaAs, Sb und As beobachtet werden. Eine Abhängigkeit der Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen von einer Dotierung der Halbleiter war nicht festzustellen, ebenso wie eine Dotierung auf die Aktivierungsenergie des Acetylenzerfalls keinen Einfluss ausübte. Bei AlSb-Katalysatoren wurde ausser der beschriebenen Polymerisations- und Zerfallsreaktion (330°C), in Übereinstimmung mit den Ergebnissen beim Äthylen und Propylen, ein Acetylenzerfall (80 - 160°C) festgestellt, mit dem keine Polymerisationsreaktion einherging. Dieser letztere Acetylenzerfall hatte jedoch eine rasche Desaktivierung des AlSb zur Folge.

IV.

Für die Hydrierung von Kohlenoxyd zu Methan müssen wir eine Akzeptorreaktion fordern, da die Aktivierungsenergie der Hydrierung an n-InSb und n-InAs niedrigere Werte zeigte als an den entsprechenden p-Leitern. AlSb wirkte anfangs überhaupt nicht hydrierend, doch trat mit zunehmender Zerstörung der Katalysatoroberfläche infolge des bei der Reaktion entstehenden Wassers eine durch das Antimon bedingte Hydrierung ein. An den Halbleiterkomponenten Arsen und Antimon konnte, im Gegensatz zu Aluminium, eine Kohlenoxydhydrierung festgestellt werden.

Literaturverzeichnis

1) H. S. Taylor, Proc. Roy. Soc. (London) 108 A, 105 (1925).
2) A. A. Balandin, Z. physik. Chemie, Abt. B 2, 289 (1929).
3) G.-M. Schwab, Z. angew. Chemie 67, 433 (1955).
4) G.-M. Schwab, Z. f. Elektrochemie 53, 274 (1949).
5) G.-M. Schwab, Disc. Farad. Soc. 8, 184 (1950).
6) A. Couper, D. D. Eley, Disc. Farad. Soc. 8, 172 (1950).
7) A. Couper, D. D. Eley, Proc. Roy. Soc. A 211, 536, 544 (1952).
8) D. A. Dowden, P. W. Reynolds, Disc. Farad. Soc. 8, 184 (1950).
9) G.-M. Schwab, J. Block, Z. physik. Chemie N. F. 1, 42 (1951).
10) K. Hauffe, R. Glang, H. Engell, Z. physik. Ch. 201, 223 (1952).
11) R. Gomer, Structure and Properties of Solid Surfaces,
The University of Chicago, Chicago 1952, 464.
12) W. Hnojewyj, Dissertation München 1955.
13) H. Welker, Z. Naturforschg. 7a, 744 - 749 (1952).
14) St. Krawczynski, Dissertation München 1956.
15) J. Penzkofer, Dissertation München 1957.
16) G. Greger, Dissertation, München 1957.
17) L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond,
Oxford University Press, London 1950.
18) H. Pfister, Z. Naturforschg. 10 a, 79 (1955).
19) W. Schwertfeger, Elekrische Messtechnik, Teil I, S. 87,
Wintersche Verlagshandlung, Füssen.
20) Kohlrausch, Praktische Physik, Seite 155, Teubner-Verlag, Leipzig, 1935.
21) A. Klemenc, Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien,
Springer-Verlag 1948.
22) L. Ilosvay, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 2598 (1899).
23) L. Horiuti, M. Polanyi, Trans, Farad. Soc. 30, 1164 (1934).
24) E. K. Rideal, G. H. Twigg, Proc. Roy. Soc. A 171, 55 (1939).
25) R. P. Eischens, Z. f. Elektrochemie 60, 782 (1956).
26) F. Klages, Lehrbuch der Organischen Chemie Bd. II, S. 320
Walter de Gruyter, Berlin 1954.
27) E. Justi, G. Lautz, G. Tammann u. H. Rühenbeck,
Z. anorg. allgem. Chemie 223 (1935).
28) A. Veszelka, Mitt. Berg- und Hüttenm., Abt. kgl. ung. Hochschule Sopron,
Ungarn 193 (1932).
29) DRP 925 348, DRP 931 107.
30) K. Ziegler, H. G. Gellert, K. Zosel, W. Lehmbruck,
Z. angew. Chemie 67, 424 (1955).
K. Ziegler, H. G. Gellert, Z. angew. Ch. 64, 323 (1952).
K. Ziegler, H. G. Gellert, H. Martin, K. Nagel, J. Schneider,
Lieb. Ann. Chemie 589, 91 (1954).

31) W. R. Steacie, H. V. Stovel, J. chem. Physics 2, 581 (1934).
32) S. J. Iijima, Rev. Physic. Chem. Japan 14, 68 (1940).
33) R. Klar, Z. physik. Chemie, Abt. A 168, 215 (1934), 170, 273 (1934).
34) L. J. Bellamy: UR-Spektrum u. chemische Konstitution, Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1955.
35) M. P. de Wilde: Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 353 (1874).
36) M. Berthelot, Compt. rend. Acad. Sciences 111, 471 (1890).
37) N. Zelinski, Compt. rend. Acad. Sciences 177, 882 (1924).
38) W. A. Bone u. H. F. Coward, J. Chem. Soc. (London) 93, 1201 (1908).
39) P. Sabatier, J. B. Senderens, Compt. rend. 131, 187 (1900).
40) W. A. Bone, R. V. Wheeler, J. Chem. Soc. (London) 81, 535 (1902), 83, 1074 (1903).
41) P. Sabatier, J. B. Senderens, Compt. rend. 131, 514 (1902).
42) P. Sabatier, J. B. Senderens, J. Soc. Chem. Ind. 21, 504 (1902).
43) P. Sabatier, J. B. Senderens, Die Katalyse, Leipzig 1927.
44) H. H. Storch, W. Golumbic, R. Anderson, The Fischer-Tropsch and Related Synthes., John Wiley u. Sons, New York 1951.
45) O. A. Hougen, K. M. Watson, unveröffentlichte Arbeit, dargelegt in: H. H. Storch, The Fischer-Tropsch and Rel. Syntheses.
46) O. A. Hougen, K. M. Watson, Ind. Eng. Chem. 35, 529 (1943),
47) J. J. Broeder, L. L. van Reijen, W. M. H. Sachtler, C. G. A. Schuit, Z. f. Elektrochemie 60, 838 (1956).
48) R. B. Anderson, B. Seligman, W. O. Neill, Ind. Eng. Chem. 39, 1545 (1947).

Lebenslauf

Ich, Hermann Kühn, wurde am 3. Juni 1932 als Sohn des Regierungsobersekretärs Karl Kühn und seiner Ehefrau Anna geborene Förg, in München geboren. Hier besuchte ich von 1939 bis 1943 die Boschetsrieder-Volksschule und anschliessend ein Jahr die Oberschule an der Damenstiftstrasse. Nach deren Evakuierung trat ich 1944 in die Oberschule Icking bei München und 1945 wieder in die Oberschule an der Damenstiftstrasse, nunmehrige Ludwigsoberrealschule München, ein, wo ich im Juni/Juli 1951 die Reifeprüfung ablegte.

Seit Wintersemester 1951/52 studiere ich an der Universität München Chemie. Im November 1953 legte ich die Diplom-Vorprüfung und im Dezember 1955 die Diplom-Hauptprüfung ab. Unter der wissenschaftlichen Leitung von Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab führte ich im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München bis Juli 1956 meine Diplomarbeit und bis Juli 1957 meine Doktorarbeit aus.